Journal für praktische Chemie

N. F. Band 140, Heft 5—7 3. Juli 1934

Mitteilung aus dem Chemisch-technischen Laboratorium
der Technischen Hochschule München

Über Cyanhydrine

Von **Hans Th. Bucherer** und **Werner Brandt**

(Eingegangen am 15. März 1934)

Theoretischer Teil

Die vorliegende Arbeit behandelt einige Reaktionen des Cyclohexanons, Cyclohexanoncyanhydrins und analoger Cyanhydrine sowie der α-Oxyhexahydrobenzoesäure.

Im Gegensatz zu den Beobachtungen von Ultee[1]) haben wir gefunden, daß α-Oxyhexahydrobenzoesäurenitril bei 20 mm Druck nicht unzersetzt destillierbar ist, sondern daß teilweise unter HCN-Abspaltung das Keton zurückgebildet wird. Die Verseifung zur entsprechenden Oxysäure verläuft unter gewissen Bedingungen glatt und in guter Ausbeute. Bei anders geleiteter Verseifung entsteht aus Cyclohexanoncyanhydrin ein wohldefinierter Körper[2]), Schmp. 195°, dessen Konstitutionsaufklärung nicht gelungen war.

Es ist bekannt, daß z. B. Acetoncyanhydrin schon in wäßriger Lösung leicht unter Abspaltung von Cyanwasserstoff in Diacetoncyanhydrin übergeht (vgl. Tiemann[3]). Die Bruttoformel des Körpers vom Schmp. 195° ist nach der Analyse gleichfalls 2 × Cyanhydrin—HCN; der Körper ist also derselbe, den Ultee[4]) 1905 aus Keton und Cyanhydrin durch Einleiten von HCl-Gas und Erwärmen auf dem Wasserbad erhalten und als 1-Oxy-1′-Cyandihexahydrophenyläther bezeichnet hat.

[1]) Chem. Zentralbl. **1909**, I, 1538.

[2]) Auwers u. Krollpfeiffer, Ber. **48**, 1389 (1915); vgl. auch die nachfolgende Arbeit von Bucherer u. Barsch, dies. Journ. [2] **140**, 154 (1934).

[3]) Ber. **14**, 1971 (1881).

[4]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas **28**, 260; Chem. Zentralbl. **1909**, II, 971.

Beim längeren Kochen mit 36prozent. HCl liefert er 1 Mol. Oxysäure und 1 Mol. Keton. Bei dem langen Kochen verharzt das Keton jedoch und ist als solches nicht auffindbar:

$$(CH_2)_5{=}\underset{\underset{OH}{|}}{C}\,.\,O\,.\,\underset{\underset{CN}{|}}{C}{=}(CH_2)_5 + 2\,H_2O$$

$$\longrightarrow (CH_2)_5{=}CO + (CH_2)_5{=}C{<}^{OH}_{COOH} + NH_3\,.$$

Bei der Darstellung des Körpers vom Schmp. 195° (vgl. S. 137) entstehen nebenher wechselnde Mengen Oxysäure und Oxysäureamid, die auch Bucherer und Barsch (a. a. O.) als Komplexverbindung vom Schmp. 85° erhalten haben. Durch Soda wird diese in ihre Bestandteile gespalten (vgl. S. 137).

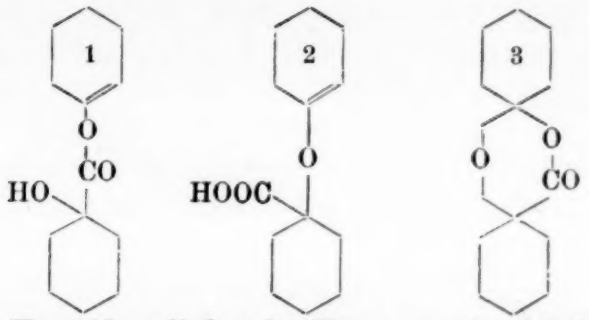
Beim Eindampfen von Oxysäure mit wäßrigem Ammoniak auf dem Wasserbad zur Trockne entsteht durch teilweise NH_3-Abspaltung ein Gemisch von Ammonsalz und Oxysäure. Aus diesem Gemisch kann das Ammonsalz durch geeignete Lösungsmittel extrahiert werden; Schmelzpunkt im geschlossenen Rohr 178—198°. Es ist löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Benzol und Chloroform. Bei 100° sublimiert es unter teilweiser Dissoziation. Beim Kochen mit Toluol oder Xylol entweicht sämtliches NH_3. Durch Erhitzen des Ammonsalzes auf 150—160° erhielten wir unter Abspaltung von H_2O und NH_3 und teilweiser Sublimation einen Rückstand, der neben Oxysäure und harzigen Bestandteilen Oxysäureamid vom Schmp. 126 bis 128°, vgl. Tarbouriech[1]) (Schmp. 124°), enthält. Bucherer und Barsch haben aus dem früher schon erwähnten Körper vom Schmp. 85° einen solchen vom Schmp. 130° isoliert, der wohl das Amid gewesen sein dürfte.

Das bei der Verseifung des Oxynitrils zur Oxysäure manchmal unbeabsichtigt und in großen Mengen entstehende Öl, das auch schon Bucherer[2]) bei dieser Gelegenheit erhalten und beschrieben hat, konnte durch Kondensation von Keton und Oxysäure dargestellt werden; Bruttoformel: $C_{13}H_{20}O_3$.

Es wären für die Konstitution dieses Körpers folgende Formeln in Betracht zu ziehen:

---

[1]) Compt. rend. **149**, 604—606 (1909); Chem. Zentralbl. **1909**, II, 1869.
[2]) Ber. **27**, 1231 (1894).



Bei der Verseifung liefert der Körper äquimolekulare Mengen von Oxysäure und Keton. Für eine esterartige Bindung (Formel I und III) spricht die Unlöslichkeit in Natronlauge.

Bei der Einwirkung von Thionylchlorid auf Oxysäure erhielten Bucherer und Barsch (a. a. O.) einen Körper vom Schmp. 153°. Bei der Wiederholung des Versuches unter gleichen und anderen Bedingungen erhielten wir den nämlichen Körper (Schmp. 155 bis 158°), der der Analyse nach (Bruttoformel: $C_{14}H_{22}O_5$) die Laktidsäure ist. Nebenbei entsteht viel harziges Produkt, aus dem das Säurechlorid — wenn überhaupt entstanden — nicht isoliert und nachgewiesen werden konnte.

Bei der Einwirkung von PBr_5 auf Oxysäure wurde die Entstehung des Oxysäurebromids bzw. des Br-Säurebromids erwartet. Aus dem Reaktionsprodukt konnte jedoch neben Ausgangsmaterial und Harz nur ein ranzig riechendes, mit Wasserdampf träge übergehendes Öl von gelblicher Farbe isoliert werden. Es ist beim längeren Kochen in Sodalösung oder Natronlauge nicht sonderlich leicht, aber vollständig löslich. Die sodaalkalische Lösung reduziert Kaliumpermanganat augenblicklich[1]).

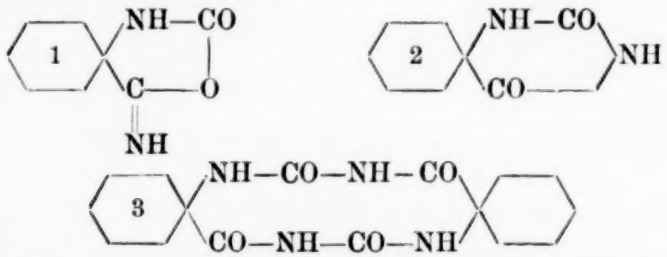
Nach den Angaben von Bucherer und Barsch sind Lösungen von Ammoniak auf Oxynitril bei niedriger und mittlerer Temperatur ohne Einwirkung.

Wir erhielten nach dem Einleiten von gasförmigem Ammoniak in Oxynitril auf Zugabe von konz. HCl einen krystallinen Niederschlag, der der Analyse nach Aminonitrilchlorhydrat ist und der bei der Verseifung die erwartete Aminosäure lieferte.

Die Konstitution des bei der Einwirkung von Ammoncarbonat auf Oxynitril entstehenden Körpers vom Schmp. 215°

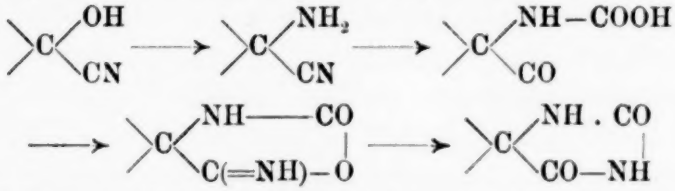
[1]) Näheres vgl. in der nachfolgenden Veröffentlichung von Bucherer u. Dahlem, dies. Journ., noch im Satz.

war bisher noch nicht geklärt. Nach der Analyse des Körpers mit der Bruttoformel $C_8H_{12}N_2O_2$ kommen die folgenden Konstitutionsformeln in Frage:



Am besten im Einklange mit dem Verhalten des Körpers steht die zweite Formel, obwohl die Mol.-Gew.-Bestimmung nach Rast die Zahl 307,0 ergibt; berechnet für das einfache Mol. 168,16.

Danach ist der Körper vom Schmp. 215° ein Hydantoin, und die Synthese durchläuft die folgenden Phasen:



Auf Grund dieses Reaktionsschemas wird es verständlich, warum Ammonchlorid und Ammonacetat, wie Bucherer und Barsch gefunden haben, den Körper vom Schmp. 215° nicht liefern können.

Die Reaktion Ammoncarbonat + Ketoncyanhydrin haben wir auch auf das m-Methylcyclohexanoncyanhydrin und Acetoncyanhydrin übertragen. Dagegen stießen wir bei den Aldehydcyanhydrinen — Acetaldehyd und Benzaldehyd wurden zunächst in den Kreis der Untersuchung gezogen — auf gewisse Schwierigkeiten [1]).

Die aus der Verseifung des Körpers vom Schmp. 215° sowie aus anderen, später beschriebenen Versuchen stammende Aminosäure zeigt stets den gleichen Schmelzpunkt (im geschlossenen Rohr) 320°. Mischung ergab keine Depression. Zelinsky und Stadnikoff [2]) geben den Schmp. 334—335° (im geschlossenen

[1]) Näheres vgl. in der nachfolgenden Veröffentlichung von Bucherer und Steiner, vgl. dies. Journ., noch im Satz.

[2]) Ber. 39, 1722 (1906).

Rohr) an. Zur Identifizierung unserer Aminosäure wurde das Cu-Salz und das Pikrat dargestellt, die genau die gleichen Eigenschaften, wie in der Literatur beschrieben (a. a. O.), besaßen. Bei der Diazotierung der Aminosäure entsteht die α-Oxysäure vom Schmp. 108°, nebenher jedoch ein Öl, das in seinen Eigenschaften dem auf S. 130 beschriebenen Reaktionsprodukt nahesteht.

Während die Verseifung des obenerwähnten α-Aminohexahydrobenzoesäurenitrils zur Aminosäure keine Schwierigkeiten biete, liegt der Fall bei substituierten Aminonitrilen, wie sie Bucherer und Fischbeck durch Kondensation von Oxynitril mit aromatischen Monaminen erhalten haben, wesentlich anders. Bei der Verseifung des Kondensationsprodukts aus Anilin + Oxynitril konnten Bucherer und Fischbeck das Amid und die Säure isolieren. Durch Verseifung des Kondensationsproduktes aus Oxynitril + β-Naphthylamin, Schmp. 117°, mit hochprozentiger H_2SO_4 erhielten wir einen Körper vom Schmp. 184—187°. Nach der Analyse ist der Körper das Amid. Er bildet mit kalter rauchender HCl ein Chlorhydrat vom Schmp. 222°. Eine Verseifung zur Säure unter verschieden gewählten Bedingungen ergab nur Harz.

Die Verseifung des Kondensationsproduktes aus Oxynitril und Phenylhydrazin zum Amid ist nur innerhalb eng begrenzter Bedingungen zu erreichen, da man leicht entweder nur Ausgangsmaterial oder nur harzige Produkte erhält. Eine Verseifung mit 20prozent. HCl in der Hitze lieferte einen mit Wasserdampf flüchtigen, fäkalartig riechenden Körper vom Schmp. 116°, dessen Entstehung wahrscheinlich erleichtert wird durch den Umstand, daß das Phenylhydrazinonitril zu den wirklichen Hydrazoverbindungen rechnet, deren Überführbarkeit in Carbazol neuerdings durch die Untersuchungen von Bucherer und seinen Mitarbeitern[1]) bekannt geworden ist. Als Indolderivat besitzt es alle charakteristischen Merkmale: Geruch, Flüchtigkeit im Wasserdampfstrom, Röten eines mit HCl befeuchteten Fichtenspans. Sein Schmelzpunkt liegt 2° höher wie bei dem von Baeyer[2]) aus dem entsprechenden Phenylhydrazon

[1]) Dies. Journ. 77, 403 (1908).
[2]) Ann. Chem. 278, 88 (1894).

dargestellten Tetrahydrocarbazol. Das Indolderivat entsteht auch bei der zuvor erwähnten Verseifung des Kondensationsproduktes mit 90prozent. H_2SO_4 stets in geringer Menge.

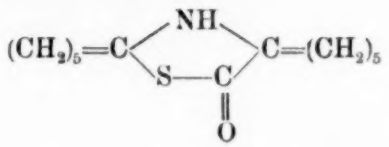
Obschon die Frage, ob das Phenylhydrazinonitril symmetrisch oder unsymmetrisch gebaut ist, durch die eben erwähnte Tetrahydrocarbazolbildung im Sinne der symmetrischen Konfiguration geklärt schien, wurde es trotzdem durch Kochen mit einer alkoholischen Lösung von Benzaldehyd auf sein chemisches Verhalten untersucht. Es wurde dabei jedoch Benzalphenylhydrazon erhalten. Wahrscheinlich also erleidet das Kondensationsprodukt eine vollkommene Spaltung in seine Bausteine. Als wir die Einwirkung von Ammonsulfid auf das α-Oxyhexahydrobenzoesäurenitril untersuchten, erhielten wir einen Körper vom Schmp. 225°, dem nach den Analysen die Bruttoformel $C_{13}H_{22}N_2S$ zukommt. Ein Vergleich der beiderseitigen Bruttoformeln ergibt, daß man den neuen Körper aus dem oben erwähnten vom Schmp. 195° ableiten kann, indem man den Brückensauerstoff durch NH und die Hydroxylgruppe durch SH ersetzt. Der Reaktionsvorgang mußte demnach ein analoger sein wie bei dem Körper vom Schmp. 195° und unter HCN-Abspaltung verlaufen.

Die Verseifung mit verdünnten Säuren lieferte unter H_2S-Abspaltung die der folgenden Umsetzung entsprechenden Produkte:

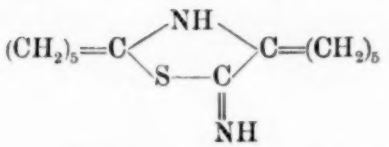
$$(CH_2)_5{=}C(CN).NH.C(SH){=}(CH_2)_5 + 3H_2O \longrightarrow (CH_2)_5{=}C(NH_2)(COOH) + H_2S + OC{=}(CH_2)_5 + NH_3$$

Die Kondensation mit Ammonsulfid liefert gute Ausbeuten, ist aber, bei gewöhnlicher Temperatur durchgeführt, an einen langen Zeitraum gebunden. Allgemein angewandt wurde ein Schwefelammonium, das möglichst frisch hergestellt und nur ganz schwach gelb gefärbt war. Frisch hergestelltes farbloses Ammonsulfhydrat gibt neben wenig normalem Produkt ein gelbes Öl mit einem Übelkeit erregenden Geruch. Im Gegensatz hierzu gibt Ammonsulfhydrat, das schon deutlich gelb gefärbt ist, gute Ausbeuten. Das Kondensationsprodukt

bildet mit rauchender HCl ein Chlorhydrat vom Schmelzpunkt 270—271° (u. Zers.). In Wasser ist der Körper vom Schmp. 225° unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Toluol, unlöslich in Ligroin. Von Alkalien wird er selbst durch Kochen nicht verändert. Der Körper ist ferner in verdünnter H_2SO_4 in der Wärme löslich und fällt beim Erkalten unverändert zum Teil wieder aus. Löst man den Körper in konz. H_2SO_4 in der Wärme, so erhält man beim darauffolgenden Verdünnen mit Wasser einen Körper vom Schmp. 105°, der nach der Analyse der Formel



entspricht und im Gegensatz zum Ausgangskörper in Äther leicht löslich ist. Möglicherweise besitzt auch das Ausgangsmaterial vom Schmp. 225° eine ähnliche Konstitution:



Der Körper vom Schmp. 105° wurde bei Wiederholungen mehrmals nur rein zufällig erhalten.

Es ist uns gelungen, der Verbindung vom Schmp. 225° analoge Körper zu erhalten, indem wir diese Reaktion auf das m-Methylcyclohexanon-, Aceton- und Methyläthylketon-Cyanhydrin übertrugen. Bei Diäthylketoncyanhydrin gelang es zwar, eine Reaktion herbeizuführen, doch reichte die dargestellte Menge, die aus dem Reaktionsprodukt schwer zu isolieren ist, nicht für eine Analyse. Acetaldehyd- und Benzaldehydcyanhydrin lieferten stets nur harzige Produkte. Bei dem Versuche, Methylamin bzw. Anilin in Gemeinschaft mit H_2S auf Cyclohexanoncyanhydrin einwirken zu lassen, entstand in letzterem Falle Anilinohexahydrobenzoesäurenitril vom Schmelzpunkt 73°, im ersteren dagegen ein S-haltiger Körper vom Schmp. 220°; mit dem Körper vom Schmp. 225° gemischt, ergab er keine Schmp.-Depression.

Praktischer Teil

Die Darstellung der Bisulfitverbindung des Cyclohexanons und die Darstellung des α-Oxyhexahydrobenzoesäurenitrils aus der Bisulfitverbindung erfolgten in üblicher Weise. Die Ausbeute an abgeschiedener Bisulfitverbindung betrug 94% und an Nitril 86,2%. Die Bisulfitverbindung und das Cyanhydrin des m-Methylcyclohexanons wurden in analoger Weise dargestellt, und wir erhielten dabei an Bisulfitverbindung 89,6% und an Cyanhydrin 67%.

1a. Versuch, Cyclohexanoncyanhydrin durch Vakuumdestillation zu reinigen

Angewandte Substanzmenge 46 g.

Badtemp.	Innentemp.	Druck	Frakt.
bis 100°	bis 61°	32 mm	I. nicht einheitlich Vorlauf einige Tropfen.
116—140°	61°	49/47 mm	II. 40,6 g.

Die II. Fraktion wurde nochmals destilliert.

Angewandte Substanzmenge 40,6 g.

Badtemp.	Innentemp.	Druck	Frakt.	
bis 70°	37—51°	27/29 mm	I.	3,9 g
70—74°	51—55°	27/29 mm	II.	25,2 g
			Kolbenrückstand	5,3 g
				34,4 g

Der Verlust erklärt sich durch unvollkommene Verdichtung und durch HCN-Abspaltung. Der Geruch des Ketons ($Sdp._{760}$ 155°) wird bei der 2. Destillation intensiver, während der Blausäuregeruch abnimmt.

1b. Verseifung des Cyclohexanoncyanhydrins zur α-Oxyhexahydrobenzoesäure

31,2 g Cyanhydrin ($^1/_4$ Mol.) werden mit 80 ccm 37prozent. HCl bei gewöhnlicher Temperatur zusammengegeben und etwa 12 Stunden stehen gelassen. Die homogene Flüssigkeit ist nach dieser Zeit vollständig krystallinisch erstarrt[1]) und wird nun 5 Stunden unter Rückfluß auf dem Wasserbad erhitzt. Sie verflüssigt sich dabei und scheidet an der Oberfläche ein Öl

[1]) Vgl. Bucherer u. Barsch, a. a. O., S. 163.

ab. Nach dem Erkalten werden die abgeschiedenen Krystalle mit der hinreichenden Menge kalten Wassers in Lösung gebracht. Die Lösung wird 2 mal ausgeäthert, der Äther mit Na_2SO_4 getrocknet und auf dem Wasserbad verjagt. Der noch flüssige Rückstand wird im Vakuumexsiccator getrocknet. Er erstarrt zu fettglänzenden, schuppenförmigen Krystallen. Diese werden aus 180 ccm Benzol umkrystallisiert; Ausbeute 36 g (83%), Schmp. 108°.

2. Nebenprodukte bei der Darstellung der Verbindung vom Schmp. 195° aus Cyclohexanoncyanhydrin und konz. HCl

Dadurch, daß wir, nach der Einwirkung der konz. Salzsäure auf das Oxynitril bei Zimmertemperatur, behufs Gewinnung der Nebenprodukte einen etwas anderen Weg einschlugen wie Bucherer und Barsch, glückte es uns, rascher zum Ziele zu gelangen und vor allem das Säureamid abzutrennen.

Die salzsaure Mutterlauge und das Waschwasser wurden vereinigt, mit Sodalösung bis zur alkalischen Reaktion versetzt (vgl. S. 130) und auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde gepulvert und 3 mal mit je 100 ccm Benzol ausgekocht. Beim Erkalten der vereinigten Benzolmengen schieden sich 2,8 g (19,6%) Oxysäureamid vom Schmp. 122—126° [1]) aus. Der in Benzol unlösliche Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen, mit HCl angesäuert und ausgeäthert. Nach dem Trocknen und Abdestillieren des Äthers hinterblieben 5,65 g Oxysäure vom Schmp. 108°.

Gesamtausbeute:

Verbindung vom Schmp. 195° [2]) .	2,95 g	= 26,5%
Oxysäureamid	2,8 g	= 19,6%
Oxysäure	5,65 g	= 39,2%
		85,3%

Analyse der Verbindung vom Schmp. 195°

0,1812 g Subst.: 0,4638 g CO_2, 0,1548 g H_2O. — 0,1802 g Subst.: 9,3 ccm N (16°, 756 mm).

Ber.	C 70,0	H 9,5	N 6,3	O 14,35
Gef.	„ 69,83	„ 9,56	„ 6,06	„ 14,55

[1]) Die reine Substanz schmilzt nach Bucherer u. Dahlem (vgl. die folgende Veröffentlichung) bei 130°.

[2]) Über die Konstitution der Verbindung vgl. besonders auch die nachfolgende Veröffentlichung von Bucherer u. Dahlem.

3. Darstellung des Ammonsalzes[1]) der α-Oxyhexahydrobenzoesäure

14,4 g ($^1/_{10}$ Mol.) Oxysäure werden in 10 ccm H_2O und 20 ccm NH_4OH (25 prozent.) gelöst. Die auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampfte Reaktionsmasse wird gepulvert und im Exsiccator getrocknet (15,57 g). Das rohe Ammonsalz wird mit 150 ccm 90 prozent. Alkohol übergossen, rasch zum Sieden erhitzt (unter Vermeidung allzulangen Kochens, vgl. S. 130) und durch ein Faltenfilter gegossen. Beim Erkalten krystallisieren farblose Blättchen, die abgesaugt und im Exsiccator getrocknet werden. Ausbeute an reinem Ammonsalz 8,6 g (53 % berechnet auf Oxysäure); Schmelzpunkt (im geschlossenen Rohr) 178—198°.

NH_3-Bestimmung: Angewandt 1,04 g Ammonsalz; vorgelegt 25 ccm n/1 HCl; davon wurden durch NH_3 verbraucht 6,48 ccm.

Ber. HH_3 10,54 Gef. NH_3 10,61

4. Darstellung des Amids der α-Oxyhexahydrobenzoesäure durch Erhitzen des Ammonsalzes

4,03 g ($^1/_{40}$ Mol.) rohes Ammonsalz (vgl. oben) werden 4 Stunden auf 150—160° erhitzt. Es entweichen NH_3 und H_2O; es sublimiert etwas Oxysäure und Ammonsalz. Die dunkelbraune Masse wird mit überschüssiger Soda auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird zerkleinert und mit 30 ccm siedendem Benzol 3 mal extrahiert. Beim Erkalten scheiden sich feine, farblose Nadeln oder Blättchen aus. Ausbeute: 1,95 g (48,5 %); Schmp. 128° (gereinigt 130°).

0,1922 g Subst.: 17,1 ccm N (21°, 752 mm).

Ber. N 9,79 Gef. N 10,22

Beim Eindampfen der benzolischen Lösung hinterbleibt 0,17 g Harz. Der bei der benzolischen Extraktion ungelöste Rückstand ergibt nach dem Ansäuern und Ausäthern 1,66 g Oxysäure (37 %).

---

[1]) Vgl. hierzu Bucherer u. Barsch, a. a. O., sowie Bucherer u. Dahlem, a. a. O.

5. Darstellung eines Kondensationsproduktes aus Cyclohexanon und α-Oxyhexahydrobenzoesäure mittels konz. HCl

14,4 g ($^1/_{10}$ Mol.) Oxysäure und 9,8 g ($^1/_{10}$ Mol.) Keton werden mit 100 ccm 36 prozent. HCl unter Rückfluß 12 Stunden gekocht. Nach dem Erkalten wird die Lösung, auf der ein dunkelgefärbtes Öl schwimmt, 2 mal ausgeäthert. Die Ätherlösung wird dann 2 mal mit 10 prozent. Na_2CO_3-Lösung, 2 mal mit konz. $NaHSO_3$-Lösung, einmal mit verdünnter Natronlauge geschüttelt und einmal mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen und Verjagen des Äthers hinterblieb ein Öl, das der fraktionierten Destillation unterworfen wurde.

Badtemp.	Innentemp.	Druck	Frakt.
bis 189°	149—155°	23 mm	Vorlauf 3 Tropfen
189—210°	156—159°	23 mm	I. farbloses, dickes Öl, 4,7 g
bis 235°	bis 175°	21 mm	Zersetzungsdämpfe

Der Kolbenrückstand (3,37 g) ist eine durchscheinend braungelbe, zähe Masse und ist Ketonharz. Fraktion I lieferte durch nochmalige Destillation ein schwer flüssiges Öl, das in der Kälte erstarrt; Schmp. 25—26° [1]).

Badtemp.	Innentemp.	Druck	Frakt.
184—191°	145—160°	20 mm	Vorlauf
bis 220°	bis 167°	20 mm	I.

Geruchlos. Unlöslich in Sodalösung und Natronlauge. $KMnO_4$-Lösung wird nicht reduziert. Es reagiert ganz schwach sauer auf Lackmus.

0,1973 g Subst.: 0,5087 g CO_2, 0,1570 g H_2O.

Ber.	C 69,64	H 8,94	O 21,39
Gef.	„ 70,35	„ 8,90	„ 20,74

Aus der zum Ausschütteln benützten Sodalösung wurden noch 0,85 g eines mit Wasserdampf flüchtigen Öls und 5,4 g Oxysäure gewonnen.

Um bessere Ausbeuten zu erhalten, wurde der Versuch mit dem doppelten der theoretischen Menge Keton wiederholt.

Angewandt 7,2 g ($^1/_{20}$ Mol.) Oxysäure und 9,8 g ($^1/_{10}$ Mol.) Keton. Ausbeute an einmal destilliertem Öl vom Schmelzpunkt 25—26°: 8,6 g.

---

[1]) Der Schmelzpunkt der ganz reinen Substanz liegt bei 39°.

Um zu beweisen, daß dieses Öl nicht mit verharztem Cyclohexanon identisch ist, wurden 9,8 g ($^1/_{10}$ Mol.) Keton und 50 ccm 20 prozent. HCl 12 Stunden unter Rückfluß gekocht. Hierbei scheidet sich ein gelbes Öl ab, das durch 2 maliges Ausäthern isoliert wird. Der Äther wird mit Bisulfitlösung und darauf mit verdünnter Natronlauge geschüttelt, getrocknet und abdestilliert. Eine Destillation des hinterbliebenen Öls ergab:

Badtemp.	Innentemp.	Druck	Frakt.
bis 194°	143—146°	19 mm	3 Tropfen Vorlauf
bis 230°	bis 162°	19 mm	1,6 g gelbliches, pfefferminzartig riechendes, zuletzt schwache Zersetzung

Kolbenrückstand 3,8 g Ketonharz.

Das Destillat ist anscheinend identisch mit dem Vorlauf von der 2. Destillation des Öles vom Schmp. 25—26° (vgl. oben).

Das bei Vers. 1 b zum Umkrystallisieren der unreinen Oxysäure verwandte Benzol (vgl. S. 137) wurde auf dem Wasserbad verjagt. Es hinterblieben 7,5 g eines Öles, das wie oben mit Soda und Bisulfit gereinigt wurde.

Eine Destillation ergab:

Badtemp.	Innentemp.	Druck	Frakt.
bis 168°	156—158°	12/15 mm	I. Vorlauf einige Tropfen
168—175°	156—158°	12/15 mm	II. 5,0 g dickflüssiges Öl
bis 210°		12/15 mm	III. 0,8 g Nachlauf

Das so erhaltene Öl zeigt die gleiche Zusammensetzung und die gleichen Eigenschaften wie das oben aus Keton und Oxysäure erhaltene.

0,1705 g Subst.: 0,4340 g CO_2, 0,1408 g H_2O.

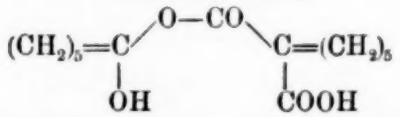
Ber.	C 69,64	H 8,94	O 21,39
Gef.	„ 69,44	„ 9,03	„ 21,53

Verseifung dieses öligen Nebenproduktes mit alkoholischem Kali

2 g reines, käufliches Ätzkali werden in 20 ccm Wasser gelöst, unter Zugabe von 50 ccm gew. Äthylalkohol und 2,24 g ($^1/_{100}$ Mol.) dieses Öls. Nach 3 stündigem Kochen unter Rückfluß wird die Flüssigkeit auf $^1/_3$ des Volumens eingeengt und in 200 ccm H_2O gegossen. Nach 2 maligem Ausäthern, Trocknen

und Verjagen des Äthers hinterbleiben 1,05 g Öl (47 %), das als ein Kondensationsprodukt des Ketons anzusprechen ist. Die alkalische Flüssigkeit wird angesäuert, gleichfalls 2 mal ausgeäthert und ergibt 1,24 g rohe Oxysäure (= 54,5 %).

6. Darstellung der Lactidsäure der α-Oxyhexahydrobenzoesäure mittels $SOCl_2$



3,6 g ($^1/_{40}$ Mol.) Oxysäure werden mit 25 ccm Benzol überschichtet und mit 3 g ($^1/_{40}$ Mol.) $SOCl_2$ versetzt. Schon bei gewöhnlicher Temperatur setzt eine langsame Gasentwicklung ein, die beim Erwärmen auf dem Wasserbad bald sehr stürmisch wird. Nach $^1/_2$ stündigem Kochen läßt man erkalten und saugt die abgeschiedenen Krystalle ab. Nach dem Trocknen über Ätzkali (0,52 g) zeigen sie den Schmp. 156—158°. Beim Einengen des Filtrats auf $^1/_5$ des Volumens scheiden sich noch 0,36 g unreine Krystalle (Schmp. 134—150°) ab. Gesamtausbeute 0,88 g (26,7 %). Ein beträchtlicher Teil des Ausgangsmaterials verharzt.

Bei einem anderen Versuch, bei dem die gleichen Mengen an Ausgangsmaterial angewandt wurden, an Benzol jedoch nur 10 ccm, und bei dem nur 10 Minuten auf dem Wasserbad erhitzt wurde, erhielten wir 0,71 g (24,1 %) vom Schmp. 150 bis 156,5° [1]) neben ebenfalls viel Harz. Die Säure ist löslich in Alkalien und fällt beim Ansäuern wieder aus.

0,1700 g Subst.: 0,3852 g CO_2, 0,1223 g H_2O.

Ber.	C 62,19	H 8,21	O 29,6
Gef.	„ 61,82	„ 8,05	„ 30,13

7. Einwirkung von PBr_5 auf α-Oxyhexahydrobenzoesäure

67 g (etwa $^1/_2$ Mol.) Oxysäure wurden mit 200 g (etwa $^1/_2$ Mol.) PBr_5 unter Eiskühlung durchgeschüttelt und darauf bei gewöhnlicher Temperatur 2 Tage stehengelassen. Unter heftiger HBr-Entwicklung und starkem Schäumen verflüssigte sich der größte Teil des Reaktionsproduktes zu einer braunen,

[1]) Die reine Säure schmilzt bei 163°.

sirupösen Flüssigkeit, die unter kräftigem Rühren in 1 Liter Eiswasser gegossen wurde. Eine dunkelbraune, zähe Masse blieb ungelöst. Nach Dekantieren wurde sie im Vakuumexsiccator über KOH getrocknet; 43,85 g. Sie ist hygroskopisch und Br-haltig. Eine Identifizierung gelang vorläufig[1]) nicht.

8. Oxynitril und Ammoniak

a) Aminonitril-Chlorhydrat

In 12,5 g ($^1/_{10}$ Mol.) Cyclohexanoncyanhydrin wird während 2—3 Stunden ein langsamer, durch Natronkalk getrockneter und von CO_2 befreiter Ammoniakstrom geleitet. Danach wird die Flüssigkeit mit 7 ccm konz. HCl versetzt. Der entstandene Krystallbrei wird auf der Nutsche mit 20 ccm Äther gewaschen. Ausbeute 7,98 g (49,8%); Schmp. 186—195°.

0,1880 g Subst.: 0,1700 g AgCl. — 0,1934 g Subst.: 27,6 ccm N (15,5°, 763 mm).

Ber. Cl 22,08	N 17,44	Gef. Cl 22,45	N 16,98

b) Verseifung des Aminonitrilchlorhydrates zur Aminosäure

8 g ($^1/_{20}$ Mol.) Aminonitrilchlorhydrat werden 3 Stunden mit 50 ccm 50prozent. H_2SO_4 unter Rückfluß gekocht. Nach dem Verdünnen der Lösung mit Wasser wird mit $BaCO_3$ neutralisiert, heiß durch Faltenfilter filtriert und das Filtrat auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft. Nach dem Trocknen im Exsiccator (6,34 g = 88%) haben die Krystalle (im geschlossenen Rohr) den Schmp. 320°, ein Zeichen, daß freie Säure und nicht etwa Ba-Salz entstanden ist, wie sich auch bei der Prüfung mit H_2SO_4 ergibt.

Die Aminosäure ist ein loses, weißes Pulver von süßem Geschmack; sie ist löslich in Wasser, unlöslich in fast allen organischen Lösungsmitteln; in Eisessig hingegen ist sie in der Hitze leicht löslich.

0,1786 g Subst.: 0,3805 g CO_2, 0,1474 g H_2O. — 0,1604 g Subst.: 13,7 ccm N (21°, 757 mm).

Ber. C 58,75	H 9,16	N 9,79	
Gef. „ 58,12	„ 9,23	„ 9,85	

2,86 g ($^1/_{50}$ Mol.) Aminosäure werden mit 22 ccm 36 prozent.

---

[1]) Vgl. die folgende Veröffentlichung von Bucherer u. Dahlem.

HCl auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft; nach dem Trocknen über Ätzkali wurden 3,29 g erhalten (92 % d. Th.).

0,2069 g Subst. lieferten 0,1658 g AgCl.

Ber. Cl 19,75 Gef. Cl 19,82

Darstellung des Cu-Salzes der α-Aminohexahydrobenzoesäure

$$\left[(CH_2)_5{=}C\begin{matrix}NH_2\\COO\end{matrix}\right]_2 Cu + H_2O;\quad \text{Mol.-Gew. } 365{,}6$$

0,83 g ($^1/_{300}$ Mol.) Kupfersulfat, $CuSO_4 . 5\,H_2O$, werden in reines $Cu(OH)_2$ übergeführt; darauf wird das in Wasser suspendierte $Cu(OH)_2$ mit einer Lösung von 0,98 g Aminosäure in 40 ccm H_2O zusammengegeben. Das Cu-Salz fällt sofort aus. Die Flüssigkeit wird auf 250 ccm ergänzt, zum Sieden erhitzt und filtriert. Durch Einengen des Filtrats auf 25 ccm wird das Cu-Salz zur Krystallisation gebracht, abgesaugt, mit 20 ccm H_2O gewaschen und getrocknet; 0,95 g (78,2 %).

0,1953 g Subst.: 0,0420 g CuO.

Ber. Cu 17,6 Gef. Cu 17,18

Darstellung des Pikrats

$$(CH_2)_5{=}C\begin{matrix}NH_2\\COOH\end{matrix} + C_6H_2OH(NO_2)_3 \qquad \text{Mol.-Gew. } 273$$

1,44 g ($^1/_{100}$ Mol.) Aminosäure werden heiß in 50 ccm H_2O gelöst und zu einer gleichfalls heißen Lösung von 2,29 g ($^1/_{100}$ Mol.) Pikrinsäure in 22 ccm Alkohol gegeben. Die Flüssigkeit wird auf die Hälfte des Volumens eingeengt; nach dem Erkalten werden die Krystalle (gelbe Nadeln) abgesaugt und getrocknet (3,5 g). Durch Einengen der Mutterlauge wird eine 2. Krystallisation gewonnen (trocken 0,105 g); Gesamtausbeute 3,6 g (97 %).

0,2090 g Subst.: 27,3 ccm N (19°, 758 mm).

Ber. N 15,81 Gef. N 15,24

Diazotierung der Aminosäure

4,79 g ($^1/_{100}$ Mol.) Aminosäure werden in 100 ccm H_2O unter Zusatz von 26,4 ccm 36 prozent. HCl gelöst. In diese Lösung wird bei 10—15° eine Lösung von 10,1 g $NaNO_2$

(4 fache der berechneten Menge) in 50 ccm H_2O hinzugegeben. Nach eintägigem Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur beobachtet man die Abscheidung eines hellgelb gefärbten Öls. Um die salpetrige Säure zu zerstören, wird die Flüssigkeit unter Zusatz von 2 g Harnstoff kurze Zeit zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird die klare Lösung ausgeäthert; es hinterbleiben nach dem Trocknen und Verjagen des Äthers 3,6 g eines rotgefärbten, ranzig riechenden, zum Teil krystallin erstarrenden Öls, das mit Wasserdampf destilliert wird. Aus dem Destillat ließen sich durch Ausäthern 0,9 g Öl (21,3%) gewinnen. Aus dem bei der Wasserdampfdestillation zurückbleibenden Teil wurden 1,51 g rohe Oxysäure und 0,45 g Harz isoliert.

9. Oxynitril und festes Ammoncarbonat[1])

12,5 g ($^1/_{10}$ Mol.) Cyclohexanoncyanhydrin werden mit 15,7 g ($^1/_{10}$ Mol.) festem, gepulvertem Ammoncarbonat zusammengegeben und 4 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Unter NH_3-Entwicklung und teilweiser Verflüssigung erhält man nach dem Erkalten einen krystallinen Niederschlag, der auf der Nutsche mit wenig Wasser und Äther ausgewaschen wird. Ausbeute an trockner Substanz 10,2 g (61%); nach dem Umkrystallisieren aus siedendem 98 prozent. Alkohol (8,55 g) zeigt die Verbindung den Schmp. 215°.

0,1724 g Subst.: 0,3609 g CO_2, 0,1153 g H_2O. — 0,1867 g Subst.: 26,1 ccm N (20°, 745 mm).

Ber.	C 57,1	H 7,25	N 16,67	O 19,05
Gef.	„ 57,11	„ 7,48	„ 15,96	„ 19,45

Mol.-Gew.-Bestimmung nach Rast: Angewandte Substanz: 0,0192 g; angew. Campher: 0,2034 g. Schmelzpunkt d. Campher 175°; Depression: 12,3°.

Ber. für das einfache Mol. = 118,16; Gef.: 307,0.

Von den Eigenschaften dieses Körpers vom Schmp. 215° wäre noch die leichte Löslichkeit in Alkalien zu erwähnen; beim Ansäuern fällt der Körper unverändert wieder aus. Auch in Ammoniak ist der Körper löslich; beim Eindampfen der wäßrigen Lösung erhält man auffallenderweise den in Wasser schwer löslichen Körper zurück.

[1]) Vgl. dagegen Bucherer u. Barsch, a. a. O.

Die Kondensation von Ammoncarbonat mit m-Methylcyclohexanoncyanhydrin und mit Acetoncyanhydrin wurde in analoger Weise bei einer Temperatur von 50—60° durchgeführt.

Die Ausbeute aus m-Methylcyclohexanoncyanhydrin betrug 0,6 g = 18%; Schmp. 160—208°. Einmal aus Alkohol umkrystallisiert, besaß die neue Verbindung den Schmp. 210 bis 214°. Eine Verseifung wurde nicht durchgeführt.

Aus Acetoncyanhydrin erhielten wir eine Verbindung vom Schmp. 143—172°. Nach der Umkrystallisation aus Xylol stieg der Schmelzpunkt auf 168—173°[1]).

10. α-Oxyhexahydrobenzoesäurenitril und Phenylhydrazin

Verseifung des Hydrazinonitrils zum Amid

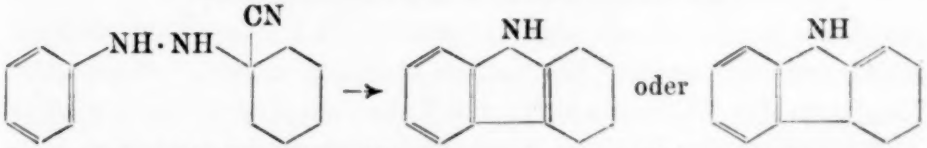
5,4 g ($^1/_{40}$ Mol.) des Nitrils werden in 30 g 90 prozent. H_2SO_4 bei etwa 70° gelöst. Darauf läßt man die bräunliche Lösung 4 Tage stehen. Nach dieser Zeit wird die Lösung in 200 ccm H_2O gegossen, der gelbe Niederschlag abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Das Filtrat wird mit Natronlauge alkalisch gemacht, alsdann der abgeschiedene, harzige Niederschlag abfiltriert, mit Wasser gewaschen und 2 mal mit je 10 ccm Äther dekantiert. Der zurückbleibende Brei wird auf Ton gestrichen und in der 20 fachen Menge 50 prozent. Alkohols heiß gelöst. Die beim Erkalten ausfallenden weißen Nadeln werden abgesaugt. Ausbeute: 0,96 g = 16%; Schmp. 124—128°.

0,1855 g Subst.: 29,8 ccm N (20°, 758 mm).

Ber. N 18,06 Gef. N 18,66

Das Amid ist in 10 prozent. H_2SO_4 in der Kälte leicht löslich, mit verdünnter HCl bildet es ein sehr schwer lösliches Chlorhydrat.

11. Darstellung des Tetrahydrocarbazols durch Kochen des Hydrazinonitrils mit 20 prozent. HCl



10,8 g ($^1/_{20}$ Mol.) des Nitrils werden mit 100 ccm 20 prozent. HCl unter Rückfluß 12 Stunden gekocht, wobei ein nicht un-

[1]) Die reine Substanz schmilzt bei 174—175°.

beträchtlicher Teil des Reaktionsproduktes verharzt. Nach dem Erkalten wird unter Kühlung mit Natronlauge alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destilliert, wobei ein bereits im Kühler erstarrendes Öl von fäkalartigem Geruch sehr träge übergeht (1 g Substanz erfordert 2 Liter Wasser); Ausbeute 3,84 g (47%); Schmp. 116°. Die Substanz ist sofort analysenrein und zeigt nach dem Umkrystallisieren aus siedendem 50 prozent. Alkohol den gleichen Schmelzpunkt.

0,1876 g Subst.: 0,5801 g CO_2, 0,1322 g H_2O. — 0,2152 g Subst.: 15,4 ccm N (20°, 758 mm).

Ber.	C 84,2	H 7,66	N 8,18
Gef.	„ 84,36	„ 7,88	„ 8,32

Kochen des Hydrazinonitrils mit einer alkoholischen Lösung von Benzaldehyd

5,4 g ($^1/_{40}$ Mol.) des Nitrils werden mit einer Lösung von 2,6 g ($^1/_{40}$ Mol.) Benzaldehyd in 40 ccm 96 prozent. Alkohol 8 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wird der entstandene Krystallbrei abgesaugt und im Exsiccator getrocknet; 2,65 g (54%); Schmp. 154°. Ein Mischschmelzpunkt mit reinem Benzalphenylhydrazon ergab keine Depression.

0,2017 g Subst.: 25,3 ccm N (19°, 759 mm).

Ber. N 14,29 Gef. N 14,64

Verseifung des Kondensationsproduktes aus Oxynitril und β-Naphthylamin zum Amid

2,5 g Nitril ($^1/_{100}$ Mol.) werden fein gepulvert und bei 40—45° in 100 g 90 prozent. H_2SO_4 eingetragen. Im Verlauf einer Stunde geht das Pulver in Lösung; danach wird abgekühlt und die Mischung einige Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Man gießt die Lösung unter Kühlung in 500 ccm H_2O, saugt ab und versetzt das Filtrat mit Ammoniak (Kühlung!) bis zur ammoniakalischen Reaktion. Der entstandene Niederschlag wird abgesaugt und getrocknet, danach in 45 ccm siedendem 96 prozent. Alkohol gelöst. Nach dem Einengen des Filtrats auf $^2/_5$ des Volumens krystallisieren beim Abkühlen weiße Nadeln aus, die abgesaugt werden. Ausbeute: 1,57 g (59%), Schmp. 184—187°.

0,2080 Subst.: 19,2 ccm N (20°, 965 mm).

Ber. N 10,42 Gef. N 10,68

Chlorhydrat des β-Naphthylaminocarbonsäureamids

1,34 g ($^1/_{200}$ Mol) des Amids werden mit 40 ccm 37 prozent. HCl unter häufigem Schütteln bei gewöhnlicher Temperatur einige Stunden stehen gelassen. Danach wird der Niederschlag abgesaugt, mit 10 ccm H_2O gewaschen und über Ätzkali getrocknet. Ausbeute: 1,25 g (82 %); Schmp. 210—222°.

Durch Erwärmen mit der berechneten Menge n/10-Natronlauge wird das Amid zurückgebildet.

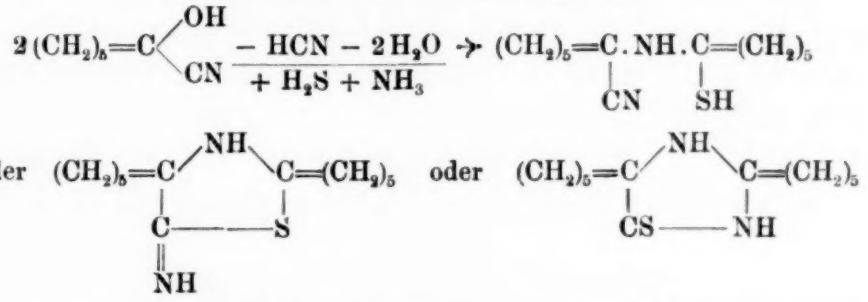
Kochen des β-Naphthylaminonitrils mit 26 prozent. HCl

2,5 g ($^1/_{100}$ Mol.) werden mit 100 ccm 20 prozent. HCl 11 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abfiltrieren von wenig Harz krystallisieren beim Erkalten schuppenförmige Blättchen, die im Vakuum über Ätzkali getrocknet werden. Ausbeute: 1,35 g (75 %); Schmp. 248°.

0,2090 g Subst.: 0,1663 g AgCl.

Ber. Cl 19,81 für β-Naphthylaminchlorhydrat Gef. Cl 19,68

Einwirkung von Schwefelammonium auf Cyanhydrine unter wechselnden Bedingungen



1. 3,15 g ($^1/_{40}$ Mol.) Cyanhydrin aus Cyclohexanon werden mit 16 ccm ($^1/_{20}$ Mol.) frisch hergestelltem 20 prozent. Schwefelammon $(NH_4)_2S$ gemischt und noch mit 10 ccm Alkohol versetzt. Die klare Lösung bleibt verschlossen stehen. Nach etwa einer Woche wird der entstandene Niederschlag abgesaugt und im Exsiccator getrocknet; 2,1 g (70,7 %); Schmp. 206—221°. Nach einer weiteren Woche haben sich noch weitere 0,23 g (8 %) abgeschieden. Nach dem Umkrystallisieren der Substanz aus der 10 fachen Menge siedenden Toluols zeigt sie den Schmp. 225°.

0,1903, 0,1726 g Subst : 0,4633, 0,4184 g CO_2, 0,1631, 0,1480 g H_2O. — 0,2065 g Subst.: 20,8 ccm N (18°, 764 mm). — 0,2067, 0,2066 g Subst.: 0,2021, 0,2018 g $BaSO_4$.

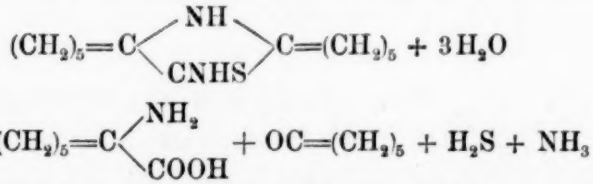
$C_{15}H_{22}N_2S$	Ber. C 65,6	H 9,47	N 11,77	S 13,45
	Gef. „ 66,2	„ 9,59	„ 11,8	„ 13,41

2. 6,3 g Cyanhydrin ($^1/_{20}$ Mol.) werden mit ($^1/_{10}$ Mol.) frisch bereitetem 30 prozent. Ammonsulfhydrat (NH_4HS) versetzt, unter Zugabe von 20 ccm Alkohol. Neben wenig Kondensationsprodukt entstand ein klares, farbloses Öl, das nicht näher untersucht wurde.

3. Läßt man das Sulfhydrat einige Zeit stehen und macht den gleichen Ansatz mit der inzwischen gelb gefärbten Lösung, so beträgt die Ausscheidung 4,68 g (77,5 %); Schmp. 211—220°.

4. Zu 6,3 g ($^1/_{20}$ Mol.) Cyanhydrin fügt man 16 ccm gelbes Schwefelammon ($Am_2S_{1,6}$), hergestellt durch Lösen von 1 g S in 16 ccm der unter 1 benutzten Schwefelammonlösung. Nach Zugabe von 25 ccm Alkohol wird die Mischung bei Zimmertemperatur 10 Tage stehen gelassen. Danach wird der entstandene Niederschlag abgesaugt, der trocken eine rötlichgelbe Farbe besitzt: 1,25 g (21 %); Schmp. 210°. Das Filtrat wird mit 100 ccm H_2O verdünnt, wobei sich ein rotgelbes, schweres Öl abscheidet, das nach einiger Zeit vollständig erstarrt. Nach dem Abfiltrieren und Trocknen ist die Masse noch immer etwas zähe und klebrig. Schmp. 70—75°; nähere Untersuchung steht noch aus.

Verseifung des schwefelhaltigen Kondensationsproduktes



2,4 g ($^1/_{100}$ Mol.) des Kondensationsproduktes werden mit 50 ccm 10 prozent. H_2SO_4 18 Stunden unter Rückfluß gekocht. Unter H_2S-Abspaltung geht die Substanz allmählich in Lösung. Nach dem Erkalten wird 2 mal ausgeäthert; es hinterbleibt nach dem Trocknen und Verjagen des Äthers ein Öl (0,8 g), das nur spurenweise mit Hydroxylamin reagiert, also bereits verharztes Keton ist. Die Schwefelsäure wird mit $BaCO_3$ neu-

tralisiert und der aus $BaCO_3$ und $BaSO_4$ bestehende Rückstand mehrmals mit kochendem Wasser ausgezogen. Nach dem Eindampfen auf dem Wasserbad zur Trockne erhält man 1,1 g α-Aminohexahydrobenzoesäure (91,5%; Schmp. 320°).

Darstellung des Chlorhydrats des S-haltigen Körpers vom Schmp. 225°.

1,2 g ($^1/_{200}$ Mol.) des Körpers werden auf dem Wasserbad mit 10 ccm 37 prozent. HCl zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird gepulvert und mit 35 ccm absolutem Methylalkohol extrahiert; erhalten: 1 g (72,5%); Schmp. 270—271°.

0,1855 g Subst.: 0,1013 g AgCl.

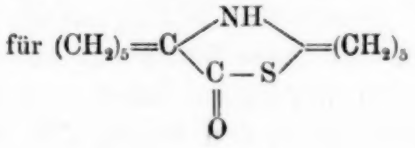
$C_{13}H_{23}N_2SCl$ Ber. Cl 12,91 Gef. Cl 13,51

Verhalten des S-haltigen Körpers gegen konz. H_2SO_4.

1,2 g ($^1/_{200}$ Mol.) werden bei 50—60° in 10 ccm konz. H_2SO_4 $5^1/_2$ Stunden lang erwärmt. Nach 3 tägigem Stehen wird mit 9 ccm Wasser unter Kühlung versetzt; nach 2 Stunden ist ein krystalliner Niederschlag entstanden, der abgesaugt, mit 50 ccm Wasser, auf Ton gestrichen und im Exsiccator getrocknet wird. Ausbeute 0,65 g; Schmp. 109—169°. Es wird 2 mal mit siedendem Äther extrahiert, die ätherische Lösung filtriert und der Äther verdunstet. Erhalten 0,49 g; Schmp. 103—106°.

0,1837 g Subst.: 0,4426 g CO_2, 0,1460 g H_2O. — 0,2085 g Subst.: 10,8 ccm N (21°, 753 mm). — 0,1594 g Subst.: 0,1580 g $BaSO_4$.

Ber.	C 65,2	H 8,93	N 5,87	S 13,38
Gef.	„ 65,73	„ 8,89	„ 5,96	„ 13,61

für 

Versuche über das Verhalten der Cyanhydrine aus m-Methylcyclohexanon und Aceton gegenüber Schwefelammon

Der Versuch mit m-Methylcyclohexanon und Schwefelammon wurde analog wie oben unter 1. durchgeführt und ergab 52% Ausbeute an Kondensationsprodukt vom Schmp. 169 bis 176°.

0,1546 g Subst.: 0,1290 g $BaSO_4$.

Ber. S 12,09 Gef. S 11,45

Eine Verseifung des Körpers unter den gleichen Bedingungen wie oben lieferte die homologe Aminocarbonsäure. Schmp. 260°.

0,2060 g Subst.: 14 ccm N (20°, 753 mm).

$C_8H_{15}NO_2$ Ber. N 8,9 Gef. N 7,85

Acetoncyanhydrin (4,25 g) lieferte bei einem analogen Versuch mit farblosem Sulfhydrat (vgl. oben) bemerkenswerterweise 2,38 g (60%) vom Schmp. 148—151°; einmal aus Xylol umkrystallisiert, 155—156°.

0,1920 g Subst.: 0,3713 g CO_2, 0,1594 g H_2O. — 0,1483 g Subst.: 0,2228 g $BaSO_4$.

Ber. C 53,1 H 8,93 S 20,22
Gef. „ 52,76 „ 9,29 „ 20,63

Eine Verseifung (1,6 g) lieferte die theoretische (1,03 g) Menge α-Aminoisobuttersäure, deren Schmelzpunkt in der Literatur nicht verzeichnet ist. Wir fanden für das Rohprodukt den Schmp. 311° (im geschlossenen Rohr). Einmal aus Wasser umkrystallisiert, schmilzt die Säure bei 322°.

0,2075 g Subst.: 25,8 ccm N (20°, 755 mm).

$C_4H_9NO_2$ Ber. N 13,59 Gef. N 14,39

Methyläthylketoncyanhydrin

2 g ($^1/_{50}$ Mol.) Cyanhydrin werden mit 3,3 ccm der obigen farblosen Ammonsulfhydratlösung und 2 ccm Alkohol versetzt und im Exsiccator über H_2SO_4 einen Monat lang aufbewahrt, unter häufigem Erneuern der H_2SO_4. Nach dieser Zeit ist alles eingetrocknet. Es hinterbleibt ein zunächst öliger, allmählich krystallinisch werdender Rückstand von 0,89 g, der, aus Benzin umkrystallisiert, den Schmp. 58—63° zeigt.

0,1344 g Subst.: 0,1732 g $BaSO_4$.

$C_9H_{18}N_2S$ Ber. S 17,2 Gef. S 17,7

Mitteilung aus dem Chemisch-technischen Laboratorium
der Technischen Hochschule München

Über Oxynitrile ringförmiger Ketone

Von **H. Th. Bucherer** und **Hans Barsch**

(Eingegangen am 15. März 1934)

A. Theoretischer Teil

Die vorliegende Arbeit bezweckte vor allem eine Fortsetzung der von Bucherer und Fischbeck[1]) begonnenen Untersuchungen über die Reaktion zwischen Oxynitrilen und primären Aminen auf Grund der allgemeinen Gleichung:

Von bedeutendem Einfluß auf den Verlauf der Kondensation sind hierbei, wie sich gezeigt hat, die Substituenten, die in das Molekül des Amins eingetreten sind. Während z. B. das zweifach im Kern substituierte Cumidin, unter Bildung eines gut krystallisierten Körpers, in glatter Weise reagiert, gelang es nicht, die wäßrige Lösung von Natriumnaphthionat oder von sulfanilsaurem Natrium mit Oxynitril umzusetzen.

Besonderes Interesse bot ferner der von Bucherer und Fischbeck durch Kondensation des Oxynitrils (aus Cyclohexanon) mit festem Ammoncarbonat gewonnene Körper vom Schmp. 215°. Dieses hochschmelzende Produkt wurde von uns auch durch Schütteln einer wäßrigen Ammoncarbonatlösung mit Oxynitril bei gewöhnlicher Temperatur, besser jedoch beim Erwärmen, erhalten. Wir untersuchten außerdem die Frage, ob die Verbindung vom Schmp. 215° auch unter ganz abweichenden Reaktionsbedingungen, nämlich durch Kondensation des Gemisches von Cyclohexanon, festem Cyankalium und Ammon-

[1]) Vgl. die vorhergehende Abhandlung, dies. Journ. [2] **140**, 69 (1934).

carbonat bei gewöhnlicher Temperatur und in benzolischem Medium entstehen würde. Der Versuch entschied in bejahendem Sinne, während bezeichnenderweise unsere Versuche, das Oxynitril mit Ammoniakwasser, wäßriger Ammonacetatlösung, festem und gelöstem Ammonchlorid zu kondensieren, scheiterten. Bemerkenswert ist ferner die Tatsache, daß es uns nicht gelang, die Verbindung vom Schmp. 215° mit konz. Schwefelsäure in der Kälte — etwa zu einem Säureamid — zu verseifen. Dagegen wurde das von Bucherer und Fischbeck durch Verseifung mit 50prozent. Schwefelsäure gewonnene Aminocarbonsäuresulfat mit Natriumacetat in die freie Amino-(1)-cyclohexancarbonsäure-(1) übergeführt. Diese Säure wurde zuerst von Zelinsky und Stadnikoff[1]) durch Verseifung des aus Cyclohexanon, Cyankalium und Ammonchlorid in methylalkoholischer Lösung gewonnenen Reaktionsproduktes mit Salzsäure dargestellt. Das Zwischenprodukt vom Schmp. 215° ist von diesen Forschern jedoch aus leicht erklärlichen Gründen (vgl. unten) nicht isoliert worden, und der von uns nach den Angaben von Zelinsky und Stadnikoff ausgeführte Versuch zur Darstellung der Aminocarbonsäure ließ in bezug auf die Ausbeute sehr viel zu wünschen übrig. Bei dem Versuche, den Körper vom Schmelzpunkt 215° mit rauchender Salzsäure zur Aminocarbonsäure zu verseifen, erhielten wir das Produkt unverändert zurück. Auch ein Chlorhydrat des Körpers vom Schmp. 215° zu erhalten, glückte uns nicht.

Das Oxynitril des Cyclohexanons läßt sich besonders leicht auch mit Phenylhydrazin zu einem verhältnismäßig beständigen und prächtig krystallisierten Produkt schon bei gewöhnlicher Temperatur kondensieren. Hierbei ist mit der Entstehung von 2 isomeren Körpern zu rechnen.

Die später noch zu beschreibenden Versuche schließen die unsymmetrische Formel aus. Auch die Neigung, durch Oxydation in alkoholischer Lösung in eine rote, an Azobenzol erinnernde Substanz überzugehen, deutet auf die symmetrische Formel hin. Im Gegensatz zu dieser hervorragend glatten Reaktion gestaltete sich der Versuch, das Phenylhydrazin mit Cyclohexylbromid zu kondensieren, äußerst schwierig.

---

[1]) Ber. **39**, 1722 (1906).

Bezüglich des ziemlich schwer verseifbaren Anilinonitrils aus Oxynitril und Anilin sei noch erwähnt, daß es uns gelang, durch Erhitzen mit 50prozent. Schwefelsäure unmittelbar das Anilino-Carbonsäuresulfat zu gewinnen; mit verdünnter Salzsäure wurde aus der freien Amino-Carbonsäure das Chlorhydrat vom Schmp. 211—212° dargestellt, das durch Kuppeln mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid und Diazobenzolsulfonsäure die entsprechenden Azofarbstoffe lieferte. Da die unmittelbare Darstellung des Cyclohexylanilins aus dem träge reagierenden Cyclohexylbromid und Anilin einige Schwierigkeiten bereitete[1]), wurde u. a. untersucht, ob das obenerwähnte Anilino-Carbonsäurechlorhydrat beim trocknen Erhitzen Kohlendioxyd abspaltet und auf die Weise das Cyclohexylanilinchlorhydrat entstehen läßt. Wie aber unsere Versuche lehrten, verläuft die Reaktion in einem ganz anderen Sinne, denn in dem Reaktionsprodukt ließ sich beim Kochen mit Natronlauge reichlich Anilin durch seinen Geruch und durch die Diazotierungsprobe nachweisen; ferner war beim Erhitzen des Chlorhydrats ein eigenartiger Geruch bemerkbar, wie er den hydrierten Benzoesäuren eigen ist, so daß vermutlich, unter Abspaltung von Anilinchlorhydrat, die Δ_1-Tetrahydrobenzoesäure entstanden ist.

Die Cyclohexylanilincarbonsäure besitzt auch als Derivat des Phenyl-Glycens ein gewisses Interesse, da man hoffen konnte durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid einen indoxylartigen Körper zu erhalten[2]). Nach längerem Kochen einer Lösung des Anilino-Carbonsäurechlorhydrats in Essigsäureanhydrid ist die Carbonsäure durch Kuppeln mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid nicht mehr nachweisbar. Der nach der Zerstörung des Anhydrids mit Wasser entstehende gelbbraune Rückstand ist in Ammoniak unlöslich. Diese Eigenschaft schließt die bloße Bildung eines Acetylderivates der Carbonsäure oder eines Dipeptides aus. Nähere Untersuchung des Reaktionsproduktes ist in Aussicht genommen.

Überraschende Ergebnisse wurden erhalten, als wir die Versuche zur Verseifung des Oxynitrils mit konz. Salzsäure zur α-Oxyhexamethencarbonsäure wieder aufnahmen. Die α-Oxy-

[1]) Vgl. Bucherer u. Fischbeck, a. a. O.
[2]) Vgl. D.R.P. 113240, Frdl. V, 940.

hexahydrobenzoesäure wurde zuerst von Bucherer[1]) synthetisch gewonnen.

Wir ließen das Gemisch von Oxynitril und rauchender Salzsäure zunächst bei gewöhnlicher Temperatur stehen und konnten schon nach mehreren Stunden beobachten, wie die Flüssigkeit zu einer krystallinen Masse erstarrte. So gelang es uns, als Zwischenprodukt, neben einem unten noch näher zu besprechenden Körper vom Schmp. 85°, einen bei 195—196° schmelzenden Körper zu isolieren, der zuerst für das Amid der Oxycarbonsäure gehalten wurde. Diese Annahme mußte jedoch aufgegeben werden, da Tarbouriech für das Amid den Schmelzpunkt 124° angibt und auch die Analyse, statt des für das Amid berechneten Stickstoffgehaltes von 9,79%, nur einen Wert von 6,05% ergab. Das Produkt vom Schmp. 195° läßt sich durch Behandlung mit konz. Schwefelsäure nicht weiter verändern, wohl aber durch Kochen mit konz. Salzsäure, wenn auch mit mäßiger Ausbeute, in die Oxysäure vom Schmp. 108° überführen. Der Körper vom Schmp. 195° ließ sich auch durch die Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf das Oxynitril bei gewöhnlicher Temperatur erhalten. Seine Konstitution zu ermitteln, gelang vorläufig[2]) nicht. Der obenerwähnte Körper vom Schmp. 85° ist in Wasser verhältnismäßig leicht löslich und geht beim Auswaschen der Verbindung vom Schmp. 195° mit Wasser in die Mutterlauge, aus der er durch Eindampfen gewonnen werden kann. Er entsteht auch bei dem Versuche der Verseifung des Körpers vom Schmp. 195° mit konz. Schwefelsäure in der Kälte und läßt sich aus der Mutterlauge der beim Eingießen in Wasser wieder erhaltenen Krystalle vom Schmelzpunkt 195° gewinnen. Dasselbe Produkt läßt sich auch aus dem Ammonsalz der Oxycarbonsäure darstellen. Zieht man den nach dem trockenen Erhitzen des Ammonsalzes hinterbleibenden Rückstand mit Äther aus, so scheiden sich nach dem Verdunsten des Äthers die gleichen Krystalle vom Schmp. 85° ab. Durch Lösen der Verbindung vom Schmp. 85° in Soda, Eindampfen auf dem Wasserbade und Ausziehen mit Benzol

---

[1]) Ber. 27, 1231 (1894); vgl. auch Tarbouriech, Compt. rend. 149, 604—606, sowie Auwers u. Krollpfeifer, Ber. 48, 1389 (1915).

[2]) Vgl. die vorstehende Arbeit von Bucherer u. Brandt, dies. Journ. [2] 140, 132 (1934).

läßt sich eine farblos krystallisierende, bei 130° schmelzende Substanz gewinnen, deren Konstitution noch nicht ermittelt[1]) werden konnte.

Es ist daher anzunehmen, daß das bei 85° schmelzende Produkt nicht einheitlich, sondern eine Komplexverbindung ist.

Die Oxycarbonsäure wurde der Behandlung mit Thionylchlorid unterworfen (Näheres vgl. im experimentellen Teil). Bei dem Versuch, die Oxysäure mit Anilin zu kondensieren, zeigte sich, daß die OH-Gruppe, die sich in den Nitrilen als sehr reaktionsfähig erwiesen hatte, bei diesen Kondensationen mit Aminen und dgl. gegenüber der Carboxylgruppe zurücktritt. Das durch Einwirkung von Oxycarbonsäure auf Anilin entstandene Kondensationsprodukt ist in Natronlauge unlöslich; auch seine Unfähigkeit, sich mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid zu dem früher erwähnten Azofarbstoff kombinieren zu lassen, läßt keinen Zweifel darüber, daß schon bei Wasserbadtemperatur das Anilid gebildet worden ist. Die Reaktion ist durch einen raschen und glatten Verlauf ausgezeichnet. Durch Umsetzung der Oxycarbonsäure mit Phenylhydrazin ließ sich in bequemer Weise das Phenylhydrazid darstellen. Während das Oxynitril des Cyclohexanons sich mit aromatischen Aminen auf einfachem Wege zu wohlkrystallisierten Körpern kondensieren läßt, gelang es uns nicht, die entsprechenden Kondensationsprodukte aus dem Oxynitril des m-Methylcyclohexanons zu gewinnen. Auch unsere Versuche, diese Arylido-Nitrile durch Kondensation von m-Methylcyclohexanon mit Cyankalium und dem Chlorhydrat eines aromatischen Amins, in Benzol als Suspensionsmittel, zu erhalten, hatten keinen Erfolg, sondern lieferten nur harzige Produkte.

Dagegen entsprach das Oxynitril aus o-Methylcyclohexanon in seiner Reaktionsfähigkeit gegenüber aromatischen Aminen durchaus dem Oxynitril des Cyclohexanons. So wurden das o-Methylcyclohexyl-Anilin- und p-Toluidin-Carbonsäure-Nitril dargestellt.

Das Kondensationsprodukt aus dem Oxynitril des o-Methylcyclohexanons und Ammoncarbonat stellt anscheinend auch nicht

---

[1]) Vgl. die vorstehende Arbeit von Bucherer u. Brandt, a. a. O., sowie die nachfolgende von Bucherer u. Dahlem, a. a. O.

das o-Methyl-α-Aminocyclohexancarbonsäure-Nitril dar, sondern zeigt eine gewisse Verwandtschaft mit dem aus α-Oxycyclohexancarbonsäure-Nitril dargestellten Körper vom Schmp. 215° (vgl. S. 151). Es schmilzt bei 205° und weist nur etwa 75% des für das o-Methyl-α-Aminocyclohexancarbonsäure-Nitril berechneten Stickstoffgehaltes auf. Im Gegensatz zum Oxynitril des Cyclohexanons scheint sich das o-Methylderivat, das bereits Auwers und Krollpfeiffer nach der Ultéeschen Methode gewannen[1]), mit Phenylhydrazin weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch bei Erwärmung glatt kondensieren zu lassen, ferner gelang es uns auch nicht, dieses Nitril, in ähnlicher Weise wie das Oxynitril des Cyclohexanons, mit rauchender Salzsäure zu verseifen.

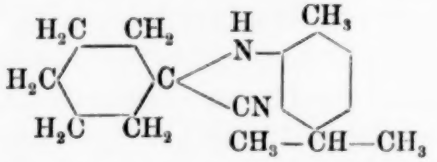
B. Experimenteller Teil

I. Versuche über das Oxynitril des Cyclohexanons

1. Kondensation des Oxynitrils mit aromatischen Aminen und deren Sulfonsäuren, sowie mit Phenylhydrazin

Versuch I

Kondensation des Oxynitrils mit Cumidin



Das Gemisch aus 6,25 g (= $^1/_{20}$ Mol.) Oxynitril und 7,5 g Cumidin wurde bei etwa 80° erwärmt. Nach 6 Stunden war die Flüssigkeit zu einer Krystallmasse erstarrt; das Kondensationsprodukt ist in verdünnter Salzsäure unlöslich, wird dagegen von Benzol leicht gelöst. Es wurde daher abgenutscht und solange mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen, bis sich im Filtrat, durch Diazotierung und Kupplung mit R-Salz, kein Cumidin mehr nachweisen ließ. Das Kondensationsprodukt, das auch in Äther, Alkohol und Ligroin leicht löslich ist, wurde umkrystallisiert, indem wir es in Ligroin lösten und das Lösungsmittel allmählich verdunsten ließen. Hierbei erhielten wir deutliche Krystallblättchen vom Schmp. 78°.

---

[1]) Ber. 48, 1389 (1915).

0,1899 g Subst.: 18,1 ccm N (17°, 745 mm).

$C_{17}H_{24}N_2$ Ber. N 10,9 Gef. N 10,8

Versuch 2

Versuch der Kondensation des Oxynitrils mit Natriumnaphthionat

5,1 g (= $^1/_{50}$ Mol.) Natriumnaphthionat wurden in möglichst wenig Wasser gelöst und mit 2,5 g Oxynitril versetzt. Weder bei Zimmertemperatur noch beim Erwämen auf 76° trat trotz häufigen Umschüttelns die gewünschte Reaktion ein.

Versuch 3

Versuch der Kondensation des Oxynitrils mit sulfanilsaurem Natrium

10 g (= $^1/_{20}$ Mol.) sulfanilsaures Natrium wurden in möglichst wenig Wasser gelöst und mit 6,25 g Oxynitril versetzt. Das Flüssigkeitsgemisch wurde bei etwa 60° gehalten und ab und zu durchgeschüttelt, jedoch entstand selbst nach mehreren Tagen das erwartete Kondensationsprodukt nicht.

Versuch 4

Kondensation von Cyclohexanon, Cyankalium und Ammoncarbonat

13 g (= $^1/_5$ Mol.) Cyankalium und 11,4 g (= $^1/_{10}$ Mol.) Ammoncarbonat wurden fein gepulvert, gemischt und mit 20 g (= $^1/_5$ Mol.) Cyclohexanon versetzt. Als Suspensionsmittel diente Benzol. Nachdem die Mischung mehrere Wochen gestanden hatte und zwischendurch öfter durchgeschüttelt war, erhielten wir nach Zugabe von Wasser als Rückstand einen Körper, dessen feine nadelförmigen Krystalle sich zu kleinen Büscheln vereinigt hatten. Er schmolz, aus heißem Wasser umkrystallisiert, bei 214°. Eine Mischprobe mit dem nach Bucherer und Fischbeck aus Oxynitril und festem Ammoncarbonat gewonnenen Produkt zeigte den Schmp. 215°.

0,1749 g Subst.: 0,3667 g CO_2, 0,1206 g H_2O. — 0,1867 g Subst.: 26 ccm N (20°, 758 mm).

Gef. C 57,18 H 7,72 N 15,8

Die Analysenwerte stimmen annähernd auf das entsprechende Hydantron[1]).

[1]) Vgl. die nachfolgende Arbeit von Bucherer u. Dahlem.

Versuch 5

Kondensation des Oxynitrils mit Ammoncarbonatlösung bei 60—70°

8,5 g (= $^1/_{20}$ Mol.) Ammoncarbonat wurden, in möglichst wenig Wasser gelöst, mit 6,25 g Oxynitril bei 60—70° am Luftkühler erwärmt und öfter durchgeschüttelt. Schon nach etwa 4 Stunden hatten sich an der Trennungsfläche der beiden Flüssigkeiten weiße Nadelbüschel gebildet, die abgenutscht, mit Äther und Wasser ausgewaschen und getrocknet wurden; Schmp. 215°. Waschäther und Wasser wurden mit dem Filtrat wieder vereinigt. Das Gemisch wurde bei 50—70° unter öfterem Durchschütteln weiter erwärmt. Es schieden sich erneut feine lange Krystallnadeln in Büscheln aus, die, abfiltriert, mit Äther und Wasser ausgewaschen und getrocknet, den Schmp. 214—215° aufwiesen.

Versuch 6

Kondensation des Oxynitrils mit wäßriger Ammoncarbonatlösung bei gewöhnlicher Temperatur durch Schütteln

3 g Ammoncarbonat wurden, in möglichst wenig Wasser gelöst, mit 2 g Oxynitril an der Schüttelmaschine gut durchgeschüttelt. Nach 12 stündigem Schütteln war bereits eine weiße krystalline Ausscheidung entstanden, die, in üblicher Weise gereinigt, feine, lange, seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 215° lieferte.

Versuch 7

Versuch der Kondensation des Oxynitrils mit festem Ammonchlorid

Das in einem Überschuß angewandte Chlorammonium (10,6 g = $^1/_5$ Mol.) wurde, fein gepulvert, zu $^1/_{10}$ Mol. Oxynitril (= 12,5 g) hinzugefügt und das Gemisch nach öfterem Durchschütteln bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Nach 10 stündigem Stehen und nachdem das Gemisch unter häufigem Durchschütteln mehrere Tage auf dem Wasserbade erwärmt war, ohne daß die Verbindung vom Schmp. 215° nachweisbar war, wurde der Versuch als ergebnislos abgebrochen. Ganz ähnlich verlief:

Versuch 8

Versuch der Kondensation des Oxynitrils mit gelöstem Ammonchlorid

10,6 g Ammonchlorid wurden in möglichst wenig Wasser gelöst. Nach Zugabe von 12,5 g Oxynitril wurde das Gemisch etwa 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur mit der Maschine tüchtig durchgeschüttelt und schließlich auf etwa 60° erwärmt; aber selbst nach mehreren Tagen ohne Erfolg.

Versuch 9

Versuch der Kondensation des Oxynitrils mit Ammonacetat

6 g Eisessig wurden mit Ammoniakwasser neutralisiert und mit 12,5 g (= $^1/_{10}$ Mol.) Oxynitril versetzt. Trotz längeren Schüttelns auf der Schüttelmaschine bei gewöhnlicher und erhöhter Temperatur trat jedoch keine Kondensation ein.

Versuch 10

Versuch der Kondensation des Oxynitrils mit Ammoniakwasser

Ein Gemisch aus 6,25 g Oxynitril und etwa 10 g 25 prozent. Ammoniakwassers wurde 27 Stunden gut durchgeschüttelt, ohne daß die Entstehung des Produktes vom Schmp. 215° festzustellen war. Im Lichte der späteren Untersuchungen[1]) über dieses Kondensationsprodukt erscheint das negative Ergebnis der Versuche 7—10 nunmehr leicht verständlich.

Versuch 11

Versuch der Verseifung des Produktes vom Schmp. 215° mit konz. Schwefelsäure und rauchender Salzsäure

Eine Lösung von 1 g des Körpers vom Schmp. 215° in 3 ccm konz. Schwefelsäure wurde bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Nach etwa 3 Tagen wurde das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen und die hierbei gebildete weiße krystalline Ausscheidung abgenutscht, mit Wasser gut ausgewaschen und getrocknet. Ihr Schmelzpunkt lag unverändert

[1]) Vgl. die nachfolgenden Veröffentlichungen von Bucherer u. Dahlem, sowie von Bucherer u. Steiner.

bei 215°. Auch mit rauchender Salzsäure gelang es nicht, das Produkt vom Schmp. 215° zu verseifen, wie aus folgendem Versuch hervorgeht: 5 g der Substanz, mit 25 ccm rauchender Salzsäure versetzt, wurden unter Rückfluß gekocht. Die nach 4 stündigem Erhitzen beim Erkalten ausgeschiedenen Krystalle besaßen wieder den gleichen Schmp. 215°.

Versuch 12

Verseifung des Körpers vom Schmp. 215° mit kochender 50 prozent. Schwefelsäure

13 g des Körpers vom Schmp. 215° wurden mit 80 ccm 50 prozent. Schwefelsäure unter Rückfluß gekocht. Nach etwa 10 stündigem Erhitzen hatte sich das leicht wasserlösliche Aminocarbonsäuresulfat gebildet, das sich beim Erkalten krystallin ausschied und durch Filtration von der schwefelsauren Mutterlauge getrennt wurde. Zu dieser wurde soviel feingepulvertes Bariumcarbonat zugegeben, bis die Flüssigkeit auf Kongopapier nur noch schwach sauer reagierte. Das Bariumsulfat wurde abfiltriert und mit Wasser gut ausgewaschen; Waschwasser und Filtrat wurden auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Aus der alkoholischen Lösung des Rückstands schied sich beim Erkalten das Aminocarbonsäuresulfat aus, das, wie auch das vorher abgenutschte, aus Alkohol umkrystallisierte Aminocarbonsäuresulfat, bei 208° schmilzt.

0,1849 g Subst.: 10,1 ccm N (17,5°, 762 mm).
$C_7H_{13}O_2N.{}^1/_2H_2SO_4$ Ber. N 7,3 Gef. N 6,3

0,1763 g Subst.: 0,2392 g CO_2, 0,1054 g H_2O.
Ber. C 43,7 H 7,3 Gef. C 37 H 6,7

Für das saure Sulfat, $C_7H_{13}O_2N.H_2SO_4$, berechnen sich folgende Werte:

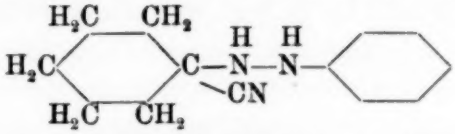
C 34,85 H 6,2 N 5,8

Es ist anzunehmen, daß eine Mischung von saurem und neutralem Sulfat vorliegt.

Fügt man zu einer gesättigten wäßrigen Lösung des Aminocarbonsäuresulfats tropfenweise eine gesättigte Lösung von Natriumacetat, so wird die freie Aminocarbonsäure in farblosen Krystallen ausgefällt, die einen süßlichen Geschmack besitzen, bei 270° noch nicht geschmolzen sind, in Wasser leicht, in Alkohol verhältnismäßig schwer löslich, in Äther, Benzol und Aceton unlöslich sind.

Versuch 13

Kondensation des Oxynitrils mit Phenylhydrazin (Phenylhydrazincyclohexancarbonsäurenitril)



Fügt man 11 g Phenylhydrazin zu 12,5 g (= $^1/_{10}$ Mol.) Oxynitril, so beobachtet man zunächst keine wesentliche Veränderung. Schüttelt man aber die Mischung tüchtig durch, so trübt sie sich, und nach längerem Stehenlassen ist die Lösung zu einer festen, krystallinen Masse von gelblichem Aussehen erstarrt. Der neu entstandene Körper ist durch seine Löslichkeit in Äther, Alkohol und Benzol ausgezeichnet. In Salzsäure ist er unlöslich, in Ligroin löst er sich kalt schwer, dagegen leicht bei Erwärmung. Zur Reinigung wurde die gelbe Krystallmasse zerkleinert, bis zur Reaktion auf Kongo mit verdünnter Salzsäure versetzt, abgesaugt und mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen. Die Ausbeute an gereinigtem und getrocknetem Kondensationsprodukt betrug 17,5 g = 81 % d. Th. Durch Lösen in heißem Benzol und Ausfällen mit Ligroin erhält man es in Form weißer Krystallnadelbüschel vom Schmp. 98°. Aus der Benzol–Ligroin-haltigen Mutterlauge wurde das Kondensationsprodukt als Chlorhydrat durch Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff ebenfalls in prächtigen Krystallen erhalten. Dieselben zeigten nach dem Versetzen mit verdünnter HCl, wobei das Chlorhydrat dissoziierte, den gleichen Schmp. 98°[1]).

0,1753 g Subst.: 30,9 ccm N (21,5°, 766 mm).

$C_{13}H_{17}N_3$ Ber. N 19,55 Gef. N 19,84

Versuch 14

Versuch der Kondensation von Cyclohexylbromid mit Phenylhydrazin

8,2 g (= $^1/_{20}$ Mol.) Cyclohexylbromid wurden mit $^1/_{10}$ Mol. = 10,8 g Phenylhydrazin vorsichtig auf etwa 130° erhitzt, bis die Masse erstarrte. Auf Zusatz von Wasser zum Reaktionsgemisch schied sich die Cyclohexylbase ölförmig ab und wurde

[1]) Über die Verseifung des Nitrils zum Amid vgl. vorstehende Veröffentlichung von Bucherer u. Brandt.

mit Benzol in Lösung gebracht. In der Benzollösung war Phenylhydrazin nur in Spuren nachweisbar. Das in Benzol aufgenommene Öl wurde nun mit einer Formaldehydbisulfitlösung $2^1/_2$ Stunden unter Rückfluß gekocht, um festzustellen, ob die Cyclohexylbase mit der Formaldehydbisulfitlösung reagierte[1]). Sodann trennten wir die benzolische von der wäßrigen Flüssigkeit. Die benzolische Flüssigkeit wurde schließlich mit verdünnter Salzsäure behandelt, um geringe Mengen von Phenylhydrazin zu entfernen. Beim Verdampfen der Benzollösung hinterblieb die Cyclohexylbase als bräunlicher Rückstand.

Versuch 15

Die Darstellung der Cyclohexylanilincarbonsäure durch unmittelbare Verseifung des Nitrils mit 50prozent. H_2SO_4.

10 g des feingepulverten Cyclohexylanilincarbonsäurenitrils wurden in 70 g 50prozent. Schwefelsäure eingetragen und auf dem Wasserbade bei 90—100° erwärmt. Die Verseifung verlief keineswegs glatt, sondern es bildete sich eine harzige Schicht neben nadelförmigen Krystallen, die mit dem Harz zusammen abgenutscht wurden. Das Harz wurde mit Benzol in Lösung gebracht. Versetzt man die wäßrige Lösung der Krystalle mit Acetat, so wird die freie Carbonsäure ausgefällt; Schmelzpunkt 158°. Die Cyclohexylanilinbarbonsäure ist selbst in warmem Wasser verhältnismäßig schwer löslich; sie löst sich dagegen leicht in Alkohol und Äther. Aus heißer verdünnter Salzsäure erhält man das Carbonsäure-Chlorhydrat in feinen nadelförmigen Krystallen, deren Schmelzpunkt bei 212° liegt. Kuppelt man die Carbonsäure acetatisch mit Diazobenzolsulfonsäure, so entsteht ein gelbstichig-brauner Azofarbstoff; mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid erhält man einen roten Farbstoff.

Versuch 16

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Cyclohexylanilincarbonsäure-Chlorhydrat

5 g feingepulvertes Cyclohexylanilincarbonsäure-Chlorhydrat wurden in 25 ccm Essigsäureanhydrid gelöst. Beim

[1]) Vgl. Bucherer u. Schwalbe, Ber. 39, 2796ff. (1906).

Erhitzen unter Rückfluß färbte sich die Lösung gelb und zeigte im auffallenden Licht eine schwache rote Fluorescenz. Nach 4 stündigem Kochen war mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid kein Carbonsäure–Chlorhydrat mehr nachweisbar; hingegen war in geringer Menge eine amorphe Ausscheidung vorhanden. Das Reaktionsprodukt lieferte nach der üblichen Aufarbeitung einen braungelben, harzartigen Rückstand, der beim Erkalten vollkommen hart wurde.

Versuch 17

Spaltung des Cyclohexylanilincarbonsäure-Chlorhydrats durch trocknes Erhitzen

2 g feingepulvertes Cyclohexylanilincarbonsäure-Chlorhydrat wurden in einem Reagenzglas, das sich in einem Ölbad befand, zunächst bis zum Schmelzpunkt des Chlorhydrats (211/12°), dann etwa $^1/_4$ Stunde lang weiter auf etwa 220° erhitzt. Danach ließ sich in einer Probe Anilin in reichlichen Mengen durch Diazotierung und Kupplung mit R-Salz nachweisen (vgl. auch S. 153).

2. Einwirkung von Salzsäure auf das Oxynitril des Cyclohexanons

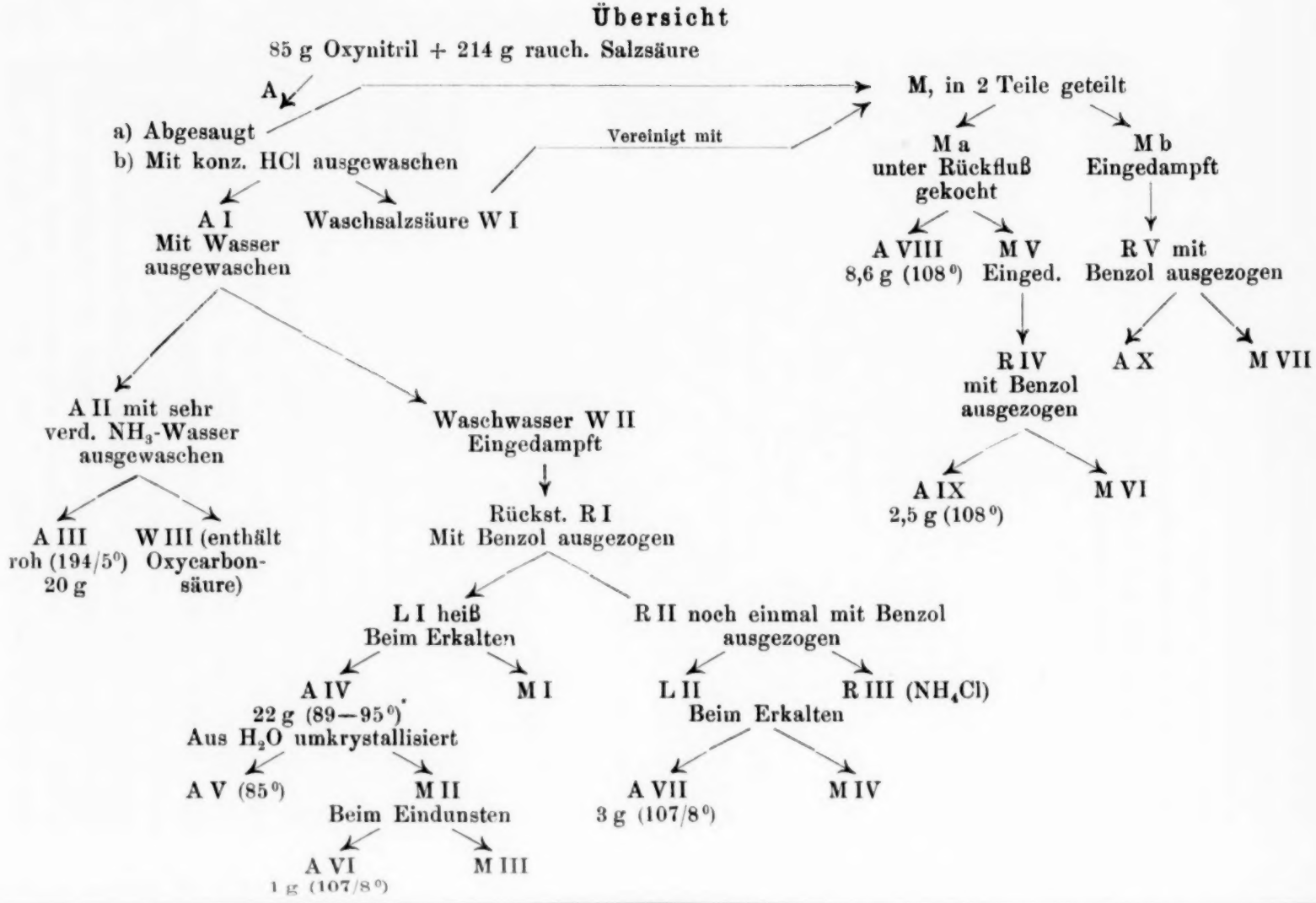
Versuch 18

Einwirkung von rauchender Salzsäure auf Oxynitril

(Vgl. dazu die Übersicht)

Nach 1 tägigem Stehenlassen der Lösung von 85 g Oxynitril in 214 g rauchender Salzsäure (1,19), war der größte Teil der Flüssigkeit zu einer weißen Krystallmasse (A) erstarrt, die abgenutscht und zunächst mit 100 ccm konz. Salzsäure (D. 1,124) ausgewaschen (A I) wurde. Mutterlauge (M) und Waschsalzsäure (W I) wurden vereinigt und aus der Mischung zwei etwa gleiche Teile (M a und M b) gebildet, von denen der eine (M a) unter Rückfluß gekocht und der andere (M b) auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft wurde. A I wurde noch mit Wasser ausgewaschen (Waschw.: W II), der Rückstand (A II) in Wasser aufgeschlämmt und mit einem geringen Überschuß von Ammoniakwasser versetzt. Die ungelösten schneeweißen Krystalle (A III) wurden abgenutscht und getrocknet und besaßen roh den Schmp. 194—195°. Sie sind sowohl

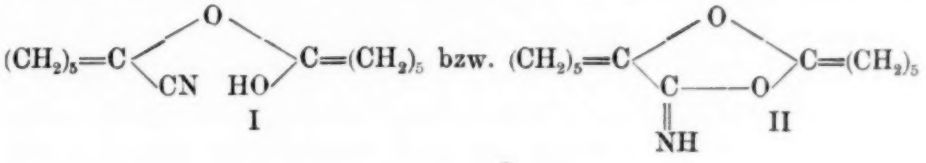
Übersicht


85 g Oxynitril + 214 g rauch. Salzsäure
A
a) Abgesaugt
b) Mit konz. HCl ausgewaschen
Vereinigt mit
M, in 2 Teile geteilt
M a
unter Rückfluß
gekocht
M b
Eingedampft
A I
Mit Wasser
ausgewaschen
Waschsalzsäure W I
A VIII
8,6 g (108°)
M V
Einged.
R V mit
Benzol ausgezogen
R IV
mit Benzol
ausgezogen
A X
M VII
A IX
2,5 g (108°)
M VI
A II mit sehr
verd. NH3-Wasser
ausgewaschen
Waschwasser W II
Eingedampft
A III
roh (194/5°)
20 g
W III (enthält
Oxycarbon-
säure)
Rückst. R I
Mit Benzol ausgezogen
L I heiß
Beim Erkalten
R II noch einmal mit Benzol
ausgezogen
A IV
22 g (89—95°)
Aus H2O umkrystallisiert
M I
L II
Beim Erkalten
R III (NH4Cl)
A V (85°)
M II
Beim Eindunsten
A VII
3 g (107/8°)
M IV
A VI
1 g (107/8°)
M III

in kaltem als auch in warmem Wasser, sowie in Äther unlöslich, werden dagegen von heißer rauchender Salzsäure und von konz. Schwefelsäure leicht, von Alkohol und Benzol etwas schwieriger und von Ligroin erst bei starker Erwärmung in viel Lösungsmittel gelöst. Aus Alkohol umkrystallisiert, schmelzen sie bei 195,5—196°. Ausbeute 20 g.

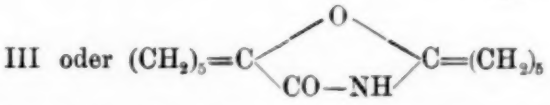
0,1741 g Subst.: 6,20 ccm N (21,5°, 770 mm).

Für das Oxysäureamid berechnen sich 9,79% N. Der tatsächlich gefundene Wert 6,05% N für die Verbindung vom Schmp. 195° stimmt für einen Körper von der Konstitution



I

II



III

Aus den Waschflüssigkeiten und sonstigen Nebenprodukten ließen sich Krystallschuppen (24,1 g) vom Schmp. 107—108° isolieren, also α-Oxyhexamethencarbonsäure. Daneben fand sich eine Substanz (22 g), die umkrystallisiert den Schmp. 85° besaß[1]).

Versuch 19

Darstellung des Körpers vom Schmp. 195° durch Behandlung des Oxynitrils mit konz. Schwefelsäure

5 g ($^1/_{25}$ Mol.) Oxynitril wurden mit 15 ccm konz. Schwefelsäure versetzt und bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Schon nach etwa 4 Stunden entstand beim Eingießen einer Probe in Wasser eine weiße, krystalline Ausscheidung vom Schmp. 192°. Nach 1 tägigem Stehen wurde das gesamte Reaktionsprodukt in Wasser gegossen. Die hierbei gebildeten schneeweißen Krystalle schmelzen, mit Wasser gut ausgewaschen und getrocknet, bei 193°, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 194°. Eine Mischprobe mit dem aus Oxynitril und rauchender Salzsäure gewonnenem Körper vom Schmp. 195° ergab den Schmp. 194—195°.

[1]) Vgl. die vorstehende Veröffentlichung von Bucherer u. Brandt, dies. Journ. [2] **140**, 137 (1934).

Aus der schwefelsauren Mutterlauge schieden sich Krystalle aus, die offenbar mit dem Körper vom Schmp. 85° (Vers. 18) identisch sind.

Versuch 20

Einwirkung von konz. Salzsäure auf den Körper vom Schmp. 194—195°

10 g des Körpers vom Schmp. 194—195° wurden 4 Stunden lang unter Rückfluß mit 50 ccm mäßig konz. Salzsäure (1,124) gekocht. Es schied sich hierbei ein dunkelbraunes Öl ab, das zum größten Teil durch Wasserdampfdestillation übergetrieben werden konnte. Eine Probe des Öles erwies sich als nicht löslich in Natriumbisulfit, war also nicht Cyclohexanon. Das bei der Wasserdampfdestillation hinterbliebene Harz wurde abfiltriert und das Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Aus dem Rückstand ließ sich mit Benzol die Oxycarbonsäure vom Schmp. 108° isolieren.

Versuch 21

Behandlung des Produktes vom Schmp. 85° mit Soda

2 g des in Benzol löslichen Körpers vom Schmp. 85° wurden mit überschüssiger gesättigter Sodalösung versetzt und alsdann mit Benzol ausgeschüttelt, das jedoch beim Verdampfen keinen Rückstand hinterließ. Die sodaalkalische Lösung wurde auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit Benzol ausgekocht. Nach dem Filtrieren schieden sich aus dem benzolischen Filtrat farblose Krystalle vom Schmp. 130° aus. Dieselben sind ziemlich leicht löslich in Wasser, mäßig löslich in Äther, sehr schwer löslich in Ligroin, schwer löslich in Benzol und leicht löslich in Alkohol[1]).

Versuch 22

Einwirkung von Salzsäuregas auf die alkoholische Lösung von Oxynitril bei gewöhnlicher Temperatur

In die Lösung von 10 g Oxynitril in 50 ccm gew. Alkohol wurde getrocknetes Salzsäuregas 2 Stunden bei Zimmertemperatur

[1]) Über das Säureamid vom Schmp. 130° vgl. Näheres in der nachfolgenden Veröffentlichung von Bucherer u. Dahlem, dies. Journ., noch im Satz.

eingeleitet und darauf das Reaktionsprodukt etwa 20 Stunden lang stehen gelassen. Beim Verdünnen der Flüssigkeit mit etwa dem gleichen Volumen Wasser entstand eine weiße krystalline Ausscheidung, deren Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren bei 192° lag. Aus der Mutterlauge konnten noch weitere Mengen dieser Substanz (vgl. Vers. 18) erhalten werden; daneben aber, nach dem Einengen auf dem Wasserbade und schließlich noch durch Extraktion des Trockenrückstandes mit Benzol, in ziemlich reinem Zustande die Oxysäure vom Schmelzpunkt 108°.

Versuch 23

Kondensation der Oxycarbonsäure mit Anilin

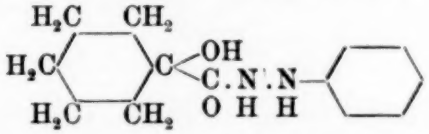
Das Gemisch von 5 g α-Oxyhexamethencarbonsäure und 3,2 g Anilin (äquivalente Mengen) wurde auf dem Wasserbade 7 Stunden erwärmt. Nach Zugabe von Natronlauge bis zur Reaktion auf Phenolphthaleinpapier wurde das noch vorhandene Anilin weggekocht. Es hinterblieb eine gelbliche harzartige Substanz, die von Ammoniak auch beim Erwärmen nicht gelöst wurde. Das rohe Anilid schmilzt unter Wasser leicht zu einem braunen Öl, löst sich leicht in Alkohol und Äther, etwas träger in Ligroin und läßt sich aus wenig heißem Alkohol oder Benzol umkrystallisieren. Aus Ligroin + Benzol (1 : 1) umkrystallisiert, besitzt es den Schmp. 167°. Es ist isomer mit der Anilino–Carbonsäure vom Schmp. 158° (vgl. Vers. 15).

0,1700 g Subst.: 10 ccm N (17°, 753 mm).

$C_{13}H_{17}O_2N$ Ber. N 6,4 Gef. N 6,7

Versuch 24

Kondensation der Oxycarbonsäure mit Phenylhydrazin



Das Gemisch von 5,4 g (= $^1/_{20}$ Mol.) Phenylhydrazin und 7,2 g (= $^1/_{20}$ Mol.) Oxycarbonsäure wurde auf dem Wasserbade erwärmt, wobei es zu einer Flüssigkeit zusammenschmolz, die bald zu einer orange-weißlichen Masse erstarrte. Diese wurde

zur Entfernung von Phenylhydrazin mit verdünnter Salzsäure behandelt, abfiltriert und, um sie von etwa noch vorhandener Oxycarbonsäure zu befreien, mit Ammoniak verrieben. Das Phenylhydrazid schmilzt, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 185°. Es bildet Nädelchen, löst sich schwer in kaltem, leicht in heißem Alkohol, ist schwer löslich in Benzol und unlöslich in Äther.

0,1820 g Subst.: 19,3 ccm N (17°, 746 mm).

$C_{13}H_{18}O_2N_2$ Ber. N 11,9 Gef. N 12,1

Versuch 25

Einwirkung von Thionylchlorid auf die Oxycarbonsäure

Das Gemisch von 5 g Oxycarbonsäure und 4,1 g Thionylchlorid wurde in Benzol unter Rückfluß gekocht, bis der Geruch nach SO_2 und HCl völlig verschwunden war, was etwa 4 Stunden in Anspruch nahm. Nach mehrstündigem Stehenlassen der Flüssigkeit schieden sich schöne farblose Krystalle aus, die, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 153° schmolzen, in Äther löslich sind, sich in Alkohol sehr leicht, in Benzol kalt schwer und bei Erwärmung leicht lösen[1]).

Versuch 26

Versuch der Darstellung des Amids der Oxycarbonsäure durch Erhitzen des Ammonsalzes der Oxycarbonsäure

1 g der Oxycarbonsäure wurde in 6 ccm einer 25prozent. Ammoniaklösung gelöst, die Lösung des Ammonsalzes eingedampft und der Rückstand in einem Schwefelsäurebade auf 140—160° etwa 6 Stunden lang erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde 2 mal mit Äther ausgezogen. Die aus der ätherischen Lösung nach dem Verdunsten des Äthers zurückbleibenden Krystalle schmolzen bei 85—92°[2]).

---

[1]) Über die Konstitution der erhaltenen Lactidsäure vgl. die vorstehende Veröffentlichung von Bucherer u. Brandt, dies. Journ. [2] **140**, 141 (1934).

[2]) Über ihre Natur vgl. die vorstehende Veröffentlichung von Bucherer u. Brandt, dies. Journ. [2] **140**, 138 (1934) bzw. die nachfolgende von Bucherer u. Dahlem, dies. Journ., noch im Satz.

II. Versuche über das Oxynitril des m-Methylcyclohexanons

Versuch 27

Darstellung des m-Methyl-α-Oxyhexamethencarbonsäurenitrils und Versuch der Darstellung des m-Methylcyclohexylanilincarbonsäurenitrils

56 g (= $^1/_2$ Mol.) m-Methylcyclohexanon, das wir durch Oxydation des Hexahydrokresols mit einer Chromsäuremischung gewannen, wurden mit 133 ccm einer 30 prozent. Natriumbisulfitlösung, die auf etwa 200 ccm mit H_2O verdünnt war, versetzt, wobei sich die weiße Additionsverbindung breiig ausschied. Bei Zugabe einer Lösung von 32,5 g ($^1/_2$ Mol.) Cyankalium in 50 ccm H_2O fand die Umsetzung zum Oxynitril statt. Nach dem Ausäthern und Abdestillieren des Äthers wurde das rohe m-Methyl-Oxynitril in einer Ausbeute von 65 g = 92% d. Th. erhalten. Es mit der entsprechenden Menge (43 g) Anilin zu kondensieren, gelang selbst nach etwa 35stündiger Erwärmung des Gemisches auf 60—80° nicht. Aus der in Benzol aufgenommenen Gesamtflüssigkeit wurde das noch vorhandene Anilin mit verdünnter Salzsäure ausgezogen und schließlich versucht, durch Einleiten von trocknem Salzsäuregas in die abgetrennte und getrocknete Benzollösung das Chlorhydrat des Nitrils auszufällen. Es erfolgte aber keine krystalline Ausscheidung; nach dem Verdunsten des Benzols hinterblieb nur eine braune, viscose, harzartige Masse. — Ebensowenig gelang die Kondensation von m-Methylcyclohexanon mit Cyankalium und Anilinchlorhydrat in Benzol nach 6tägigem Stehen. Als Rückstand der Benzollösung hinterblieb lediglich wieder eine viscose harzige Substanz.

III. Versuche über das Oxynitril des o-Methylcyclohexanons

1. Kondensation des o-Methyl-Oxynitrils mit aromatischen Aminen und Ammoncarbonat

Versuch 28

Kondensation des o-Methyl-Oxynitrils mit Anilin

14 g (= $^1/_{10}$ Mol.) o-Methyl-Oxyhexamethencarbonsäure-Nitril, das sich, analog dem m-Methyl-Oxynitril, über die Bi-

sulfitverbindung des o-Methylcyclohexanons darstellen ließ, wurden mit 9,3 g Anilin bei etwa 70—80° erwärmt. Nach ungefähr 8 Stunden wurde die noch anilinhaltige Flüssigkeit von den Krystallen abgegossen und weiter auf 80° erwärmt. Die dadurch erhaltenen Krystalle wurden abgenutscht, mit etwas Äther und verdünnter Salzsäure gut ausgewaschen und getrocknet; Schmp. 126°. In Wasser ist das Nitril völlig unlöslich, dagegen löst es sich in Alkohol, Äther und Benzol schon in der Kälte; in Ligroin bei schwacher Erwärmung.

0,1764 g Subst.: 20,9 ccm N (20°, 756 mm).

$C_{14}H_{18}N_2$ Ber. N 13,1 Gef. N 13,4

Versuch 29

Kondensation des o-Methyl-Oxynitrils mit p-Toluidin

13,9 g (= $^1/_{10}$ Mol.) o-Methyl-Oxynitril wurden bei etwa 80° mit 10,7 g p-Toluidin erwärmt. Nach etwa 10 Stunden hatten sich tafelförmige Krystalle gebildet, die, mit Äther und verdünnter Salzsäure ausgewaschen, alsdann getrocknet und aus Alkohol umkrystallisiert, den Schmp. 135° besaßen. Das Kondensationsprodukt löst sich leicht in Alkohol und warmem Benzol, ist in Äther nahezu unlöslich, ebenso in kaltem Ligroin. Kuppelt man die alkoholische Lösung des Kondensationsproduktes mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid, so erhält man einen gelben Farbstoff, der mit Natronlauge nach Rotviolett umschlägt.

0,1908 g Subst.: 20,1 ccm N (16,5°, 747 mm).

$C_{15}H_{20}N_2$ Ber. N 12,3 Gef. N 12,1

Versuch 30

Kondensation des o-Methyl-Oxynitrils mit Ammoncarbonat

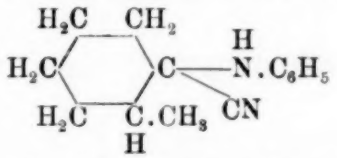
13,9 g (= $^1/_{10}$ Mol.) o-Methyl-Oxynitril wurden mit etwa 11,4 g festem Ammoncarbonat auf dem Wasserbade erwärmt. Die nach etwa 12 Stunden gebildeten Krystalle wurden abgenutscht, mit Äther und Wasser gut ausgewaschen und getrocknet. Sie sind löslich in Alkohol und heißem Benzol, gänz-

lich unlöslich in Ligroin und lösen sich ziemlich schwer in Äther; aus Benzol umkrystallisiert, schmelzen sie bei 207°.

0,1253 g Subst.: 16,4 ccm N (19°, 756 mm). Für das Aminonitril[1])
$C_8H_{14}N_2$ Ber. N 20,3 Gef. N 15

Versuch 31

Kondensation von o-Methylcyclohexanon, Cyankalium und Anilinchlorhydrat



Das Gemisch von 13 g feingepulvertem Cyankalium und 25 g Anilinchlorhydrat wurde, in Benzol suspendiert, mit 22,4 g (= $^1/_5$ Mol.) o-Methylcyclohexanon versetzt, das durch Oxydation von o-Methylcyclohexanol mit einem Chromsäuregemisch gewonnen war. Das Ganze wurde von Zeit zu Zeit durchgeschüttelt. Nach etwa 20 stündigem Stehenlassen wurde aufgearbeitet. Die hierbei erhaltenen Krystalle schmolzen, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 126° und entsprechen vollkommen, wie auch die Mischprobe ergab, dem o-Methylcyclohexylanilincarbonsäure-Nitril aus Versuch 28.

---

[1]) Über seine Hydantoinnatur vgl. die vorstehende Veröffentlichung von Bucherer u. Brandt, dies. Journ. [2] **140**, 132 (1934).

Mitteilung aus dem VI. Laboratorium der Dorogomilowsky Chem. Werke in Moskau

Über die Sulfonierung des Naphthalins

Von **W. N. Ufimzew** und **A. F. Kriwoschlükowa**

(Eingegangen am 16. Mai 1934)

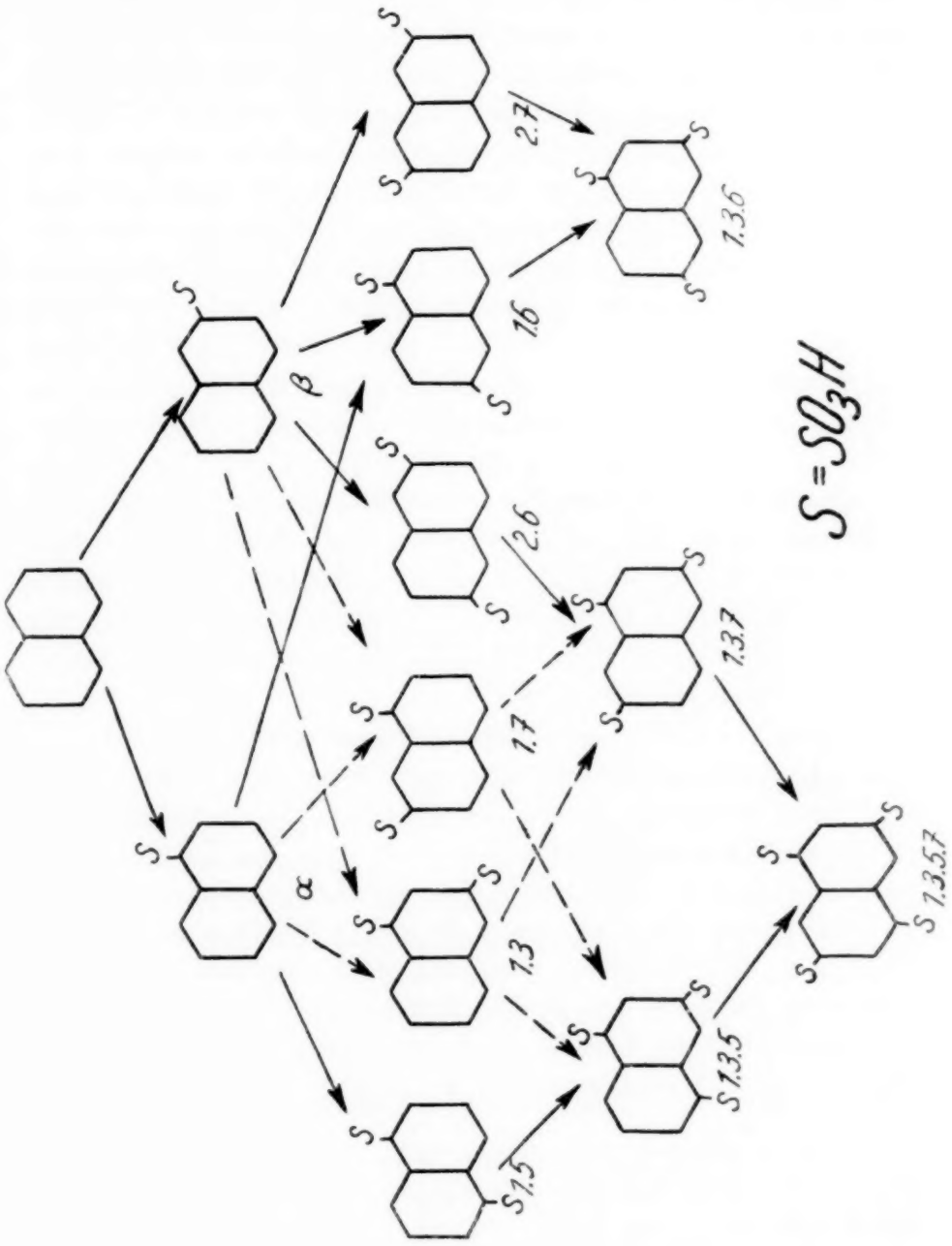
Die Sulfonierung des Naphthalins ist bereits seit dem Jahre 1819 bekannt, als Brande[1]) bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Naphthalin die Bildung von Sulfosäuren entdeckte. Die spezifischen Eigenschaften der Naphthalinsulfosäuren und ihrer Salze (sie lösen sich nur in Wasser und Alkohol, sie besitzen nicht die Fähigkeit zu schmelzen und zu destillieren) erschwerten jedoch außerordentlich das Studium dieser Sulfonierungsprodukte, und ungeachtet dessen, daß eine Reihe von Forschern bedeutende Arbeiten auf diesem Gebiete geleistet hatten, blieben viele Momente bis jetzt unklar. Auf Grund ihrer Arbeiten stellten Armstrong und Wynne[2]) die Regel auf, daß bei der Sulfonierung des Naphthalins eine neue Sulfogruppe niemals in ortho-, para- oder peri-Stellung zu der früher eingetretenen Sulfogruppe tritt. Die Regel von Armstrong und Wynne beschränkt stark die Zahl der isomeren Sulfosäuren, die sich bei der Sulfonierung des Naphthalins bilden können. Alle anderen Isomeren können nur auf Umwegen erhalten werden: durch Diazotieren der Aminogruppe der Naphthylaminsulfosäuren und nachfolgende Abspaltung der Diazogruppe, oder dadurch, daß man die Diazogruppe durch —SH, —S—, —SO_2H ersetzt und dann zu SO_3H oxydiert.

---

[1]) Quart. Journ. of Science 8, 289 (1819).

[2]) Journ. Chem. Soc., London 57, 130 (1890).

Nach der erwähnten Regel können sich nur folgende Isomeren bilden:



Von den in dem Schema erwähnten Naphthalindisulfosäuren sind die 1,3- und 1,7-Disulfosäuren trotz eifriger Bemühungen niemals aufgefunden worden; man hielt daher ihre

Bildung bei der Sulfonierung des Naphthalins für wenig wahrscheinlich[1]).

Euwes[2]) untersuchte die Bedingungen des Gleichgewichtes zwischen α- und β-Naphthalinmonosulfosäure und stellte fest, daß die maximale Ausbeute an β-Säure bei der Sulfurierung des Naphthalins 85% beträgt. Fierz und Hasler[3]), die die Gleichgewichte der Disulfosäuren untersuchten, stellten fest, daß bei 160° ein Gemisch von 75—80% 1,6- und 2,7- und 20—25% 2,6-Naphthalindisulfosäuren sich bildet. Die 1,6- und 2,7-Disulfosäuren geben bei der weiteren Sulfonierung glatt 1,3,6-Naphthalintrisulfosäure als Endprodukt der Sulfonierung. In der Praxis wurden aber dieser Annahme entsprechende Ausbeuten nicht erhalten und die Ausbeuten an 1-Naphthylamin-3,6,8-trisulfosäure übersteigen nicht 65%. Diese Nichtübereinstimmung der theoretischen Voraussetzungen mit den praktischen Daten wird in der erwähnten Arbeit durch Nebenreaktionen bei der Nitrierung und Reduktion erklärt. Es ist jedoch bekannt, daß die 1,3,6-Naphthalintrisulfosäure bei der Nitrierung nur 1-Nitro-3,6,8-trisulfosäure liefert, die bei der Reduktion ebenfalls glatt in die 1-Naphthylamin-3,6,8-trisulfosäure übergeht.

Armstrong[4]) und andere erhielten 1,3- und 1,7-Naphthalindisulfosäuren auf Umwegen aus den entsprechenden Naphthylaminsulfosäuren. Diese Disulfosäuren unterschieden sich in ihren Eigenschaften von den 1,5- und 2,6-Disulfosäuren durch die leichte Löslichkeit aller ihrer bekannten Salze und sind in dieser Hinsicht den 1,6- und 2,7-Disulfosäuren ähnlich. Die Methoden der quantitativen Bestimmung des Verhältnisses zwischen den in der Sulfomasse vorhandenen Naphthalindisulfosäuren beruhen auf der geringen Löslichkeit der Barium- und Bleisalze der 1,5- und 2,6-Naphthalindisulfo-

---

[1]) H. E. Fierz u. F. Schmid, Helv. chim. Acta **4**, 381 (1921); Fr. Schmid, Über die erschöpfende Sulfurierung des Naphthalins, Diss. Zürich 1920.

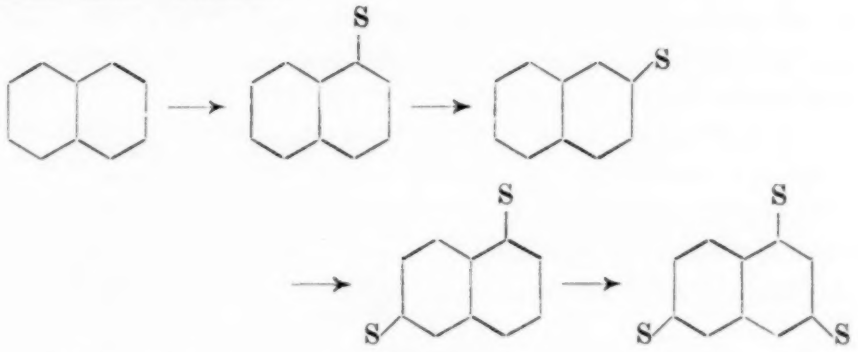
[2]) Euwes, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **28**, 298 (1909).

[3]) Fierz u. Hasler, Helv. chim. Acta **6**, 1133 (1923); A. W. Hasler, Über die Disulfurierung des Naphthalins, Diss. Zürich 1923.

[4]) Armstrong u. Wynne, Chem. News **62**, 162 (1890); **73**, 55 (1895); BASF. D.R.P. 57910.

säuren im Vergleich zu den Salzen der 1,6- und 2,7-Disulfosäuren. Bei diesen analytischen Methoden werden die eventuell vorhandenen 1,3- und 1,7-Disulfosäuren zusammen mit den 1,6- und 2,7-Disulfosäuren bestimmt und die für 1,3,6-Trisulfosäure und ihrer Produkte berechnete Ausbeute fällt demzufolge höher aus als sie in Wirklichkeit möglich ist.

All dies ließ uns vermuten, daß die Sulfonierung komplizierter verläuft als das allgemein angenommene Schema besagt und veranlaßte uns, eine Betriebssulfomasse, erhalten durch eine Methode, die der von Fierz[1]) beschriebenen sehr ähnlich ist und deren Hauptreaktionen durch folgendes Schema veranschaulicht werden:



einer Untersuchung zu unterwerfen.

Aus Proben, die in der Kälte nach dem Einrühren von rauchender Schwefelsäure (in einer Menge, die $^2/_3$ der normalen Menge ausmachte und für die Bildung von Disulfosäuren genügte) entnommen wurden, gelang es uns, durch fraktionierte Krystallisation der Calciumsalze der Sulfosäuren einzelne Fraktionen abzuscheiden, diese in die Sulfochloride umzuwandeln und durch Umkrystallisation aus Benzol folgende Produkte abzuscheiden:

1,6-Naphthalindisulfochlorid	vom	Schmp.	127,3—127,8°
2,7-	„	„	„	159,0—159,5°
1,7-	„	„	„	121,9—122,7°

Das Vorhandensein von 1,6- und 2,7-Disulfosäure ist ganz normal, da die 1,6-Disulfosäure sich mit Oleum in der

[1]) Fierz, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, Berlin 1924, S. 17—19.

Kälte bildet[1]) und die 2,7-Disulfosäure durch Umlagerung beim Erhitzen von Disulfosäuren, die bei der Sulfonierung des Naphthalins mit Monohydrat sich bilden, in kleinen Mengen entsteht[2]). Auch die Bildung von 1,7-Disulfosäure kann man bei der Sulfonierung von β-Säure mit Oleum in der Kälte zusammen mit der 1,6-Disulfosäure erwarten; sie wurde aber bis jetzt noch nicht beobachtet.

Zur Nachprüfung dieses Befundes wurde β-Naphthalinsulfosäure als Bariumsalz der Sulfonierung mit Oleum in der Kälte unterworfen. Es gelang uns hierbei, die erhaltene Mischung der Sulfosäuren in einzelne Fraktionen zu zerlegen und die Sulfochloride durch Krystallisation in 1,6- und 1,7-Naphthalindisulfochlorid zu trennen. Trotz der naheliegenden Schmelzpunkte dieser Chloride lassen sie sich leicht voneinander unterscheiden:

	Naphthalindisulfochloride	
	1,6-	1,7-
Schmelzpunkt	129°	122,8°
Löslichkeit in Benzol bei 18°	sehr gut	6,91%
Krystalle aus Benzol . . .	undeutliche Blättchen	gut ausgebildete Prismen

Das 1,7-Naphthalindisulfochlorid krystallisiert leicht aus Benzol und schon nach dem Aussehen der Krystalle und ihrer Löslichkeit kann man es leicht erkennen; wir haben es bis zum konstanten Schmp. 122,2—122,8° umkrystallisiert (Armstrong u. Wynne: 122,5°).

Analyse:	Ber. S 19,73	Cl 21,81
	Gef. „ 19,42	„ 21,54

Aus den Sulfonierungsmassen die 1,7-Naphthalindisulfosäure und ihre Salze direkt in reiner Form abzuscheiden ist sehr schwierig; die freie Säure und ihre Salze lösen sich leichter als die 1,6-Disulfosäure und die Salze fallen zusammen aus. Die Nähe der Schmelzpunkte, die übereinstimmende Löslichkeit und die ähnlichen Bedingungen der Bildung der 1,6- und 1,7-Naphthalindisulfosäuren erklären, daß man

---

[1]) Ewer u. Pick, D.R.P. 45229; Armstrong, Chem. News 54, 255 (1886).

[2]) Fierz u. Hasler, a. a. O.

die letztere bisher erfolglos in der Sulfonierungsmasse gesucht hat.

Zur quantitativen Bestimmung der sich bildenden Sulfosäuren wurden bis jetzt zwei Methoden verwendet: die eine gründet sich auf die schwere Löslichkeit der Barium- oder Bleisalze einer der zu bestimmenden Sulfosäuren (Euwes, Haller und Lynch[1]), Fierz und Hasler); die andere beruht auf der verschiedenen Löslichkeit der entsprechenden Sulfochloride (Fierz und Schmid). Im vorliegenden Fall sind beide Methoden nicht verwendbar, weil alle Salze und die Sulfochloride der 1,6- und 1,7-Disulfosäuren leicht löslich sind.

Wir wählten daher einen anderen Weg. Bei der Sulfonierung des Naphthalins mit genügendem Überschuß an Oleum und bei hoher Temperatur können nur zwei Endprodukte der Sulfonierung erhalten werden: die 1,3,6-Trisulfosäure und die 1,3,5,7-Tetrasulfosäure. Diese Endprodukte unterscheiden sich leicht voneinander dadurch, daß die Trisulfosäure durch Nitrierung und Reduktion in die 1-Naphthylamin-3,6,8-trisulfosäure übergeht, die 1,3,5,7-Naphthalintetrasulfosäure sich aber nicht nitrieren läßt und daher kein Aminoprodukt geben kann.

Falls sich nun in dem Sulfonierungsgemisch 1,3,5,7-Tetrasulfosäure befindet, muß die Ausbeute an Aminoprodukten niedriger ausfallen. Die 1,3,6-Trisulfosäure läßt sich dabei leicht in Form von 1-Naphthylamin-3,6,8-trisulfosäure bestimmen und die 1,3,5,7-Tetrasulfosäure berechnet sich aus dem Unterschied der theoretischen und wirklichen Ausbeute an Aminoprodukt. Diese Methode ist auch insofern wertvoll, als sie in ihrem Schema dem gewöhnlichen Betriebsprozeß ähnlich ist und daß sie mit den in der Praxis erhaltenen Werten übereinstimmende Resultate gibt.

Da die Diazotierung nur über die Summe der diazotierbaren Amine Aufschluß gibt und man mit der Möglichkeit des Vorhandenseins isomerer Naphthylaminsulfosäuren rechnen muß, haben wir die bei der Reduktion erhaltene 1-Naphthylamin-3,6,8-trisulfosäure immer gleichzeitig auf ihre Reinheit geprüft

[1]) Haller u. Lynch, Ind. engin. Chem. **16**, 273 (1924).

(Abwesenheit von Isomeren), indem wir sie mit Hilfe von Bariumchlorid in Form ihres sauren Bariumsalzes aussalzten.

Vorher wurde von uns reines Na-Salz der 1,3,6-Naphthalintrisulfosäure hergestellt, nitriert, auch nochmals sulfoniert und dann wieder nitriert. Diese Versuche zeigten:

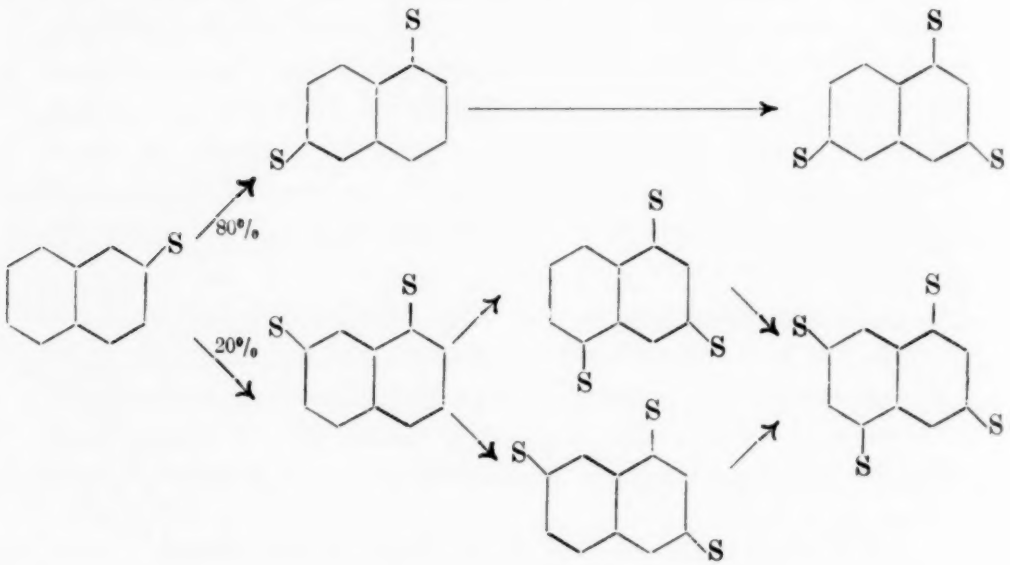
1. daß die Nitrierung der 1,3,6-Trisulfosäure beinahe quantitativ verläuft:

Nr. der Versuche	Ausbeute an Nitroprodukt in % d. Th.	Prüfung des Aminoproduktes auf Reinheit
1	95,60	—
2	97,14	96,70%

2. daß entsprechend der Angabe von Fierz und Schmid, die 1,3,6-Trisulfosäure ein Endprodukt der Sulfonierung des Naphthalins darstellt und bei weiterer Sulfonierung keine Änderung erleidet:

Nr. der Versuche	Ausbeute an Nitroprodukt in % d. Th.	Prüfung des Aminoproduktes auf Reinheit
3	94,82	—
4	97,44	94,20 %
5	96,70	93,80 „

Bei der nach unserer Methode durchgeführten Sulfonierung der β-Naphthalinsulfosäure mit Oleum in der Kälte soll die weitere Sulfonierung nach der Regel von Armstrong und Wynne folgendermaßen verlaufen:



Die Menge der sich dabei bildenden 1,3,6-Trisulfosäure entspricht der Menge der 1,6-Disulfosäure und die Menge der 1,3,5,7-Tetrasulfosäure entspricht der Menge der 1,7-Disulfosäure. Dabei wurde angenommen, daß nur diese Sulfosäuren in der Sulfomasse anwesend sind und sich keine Nebenreaktionen abspielen. Zur Nachprüfung dieser Voraussetzung stellten wir das reine Ca-Salz der 1,6-Disulfosäure her und sulfonierten es mit Oleum im Überschuß, anfangs in der Kälte, dann unter Erwärmen auf 155°:

Nr. der Versuche	Ausbeute an Nitroprodukt in % d. Th.	Prüfung des Aminoproduktes auf Reinheit
6	98,44	93,45 %
7	95,35	96,10 „
8	99,62	97,90 „

Zur quantitativen Bestimmung der sich bei der Sulfonierung bildenden 1,7-Disulfosäure stellten wir das Ba-Salz der β-Naphthalinsulfosäure her und sulfonierten es mit Oleum im Überschuß, anfangs in der Kälte, dann unter Erwärmen auf 155°:

Nr. der Versuche	Ausbeute an Nitroprodukt in % d. Th.	Prüfung des Aminoproduktes auf Reinheit
9	78,20	95,20 %
10	77,69	95,30 „

Diese Versuche zeigen deutlich, daß bei der Sulfonierung der β-Naphthalinsulfosäure mit Oleum in der Kälte neben der 1,6-Disulfosäure, ungefähr 20% 1,7-Naphthalindisulfosäure sich bildet, die bei weiterer Sulfonierung in die 1,3,5,7-Naphthalintetrasulfosäure übergeht.

Die erhaltenen Resultate beweisen, daß 1. die Ausbeute an β-Monosulfosäure aus Naphthalin ungefähr 85% beträgt (Euwes); 2. die Ausbeute an 1,3,6-Tetrasulfosäure aus β-Monosulfosäure ungefähr 78% beträgt; 3. die Ausbeute an 1-Naphthylamin-3,6,8-trisulfosäure aus 1,3,6-Trisulfosäure ungefähr 95% beträgt; 4. und daß demzufolge die Ausbeute an 1-Naphthylamin-3,6,8-trisulfosäure aus Naphthalin

$$85 \times 78 \times 95 = 63\,\%$$

beträgt, eine Ausbeute, die gut zu derjenigen stimmt, die man im Betriebe an H-Säure — 63,75% — erhält.

Experimenteller Teil

I. Die Sulfonierung der β-Naphthalinsulfosäure und die Abscheidung der isomeren Produkte der Sulfonierung

89 g Ba-Salz der β-Naphthalinsulfosäure wird in der Kälte unter Umrühren in 500 ccm Schwefelsäure (100prozent.) gelöst und dann bei nicht über 40° allmählich mit 37,5 ccm 65 proz. Oleums versetzt. Am anderen Tage wird die Sulfomasse zu 1000 ccm Wasser gegossen und mit Kreide neutralisiert. Der Gips wird filtriert und mit Wasser gewaschen; man vereinigt das Filtrat mit Waschwasser, dampft es bis zum Beginn der Krystallisation ein und kühlt zur Abscheidung der Krystalle ab. Die Krystalle werden filtriert und mit Alkohol, in dem die Ca-Salze der 1,6- und 1,7-Disulfosäure fast unlöslich sind, gewaschen. Das Filtrat und Waschwasser werden vereinigt und weiter, wie eben beschrieben, behandelt. Die Ca-Salze der Sulfosäuren werden an der Luft getrocknet, gewogen und auf Vorhandensein isomerer Sulfosäuren geprüft. Man mischt zu diesem Zwecke 1 g der Salze mit 2 g Phosphorpentachlorid und erwärmt das Gemisch in einem Reagenzglase, das mit Hilfe eines durchbohrten Pfropfens und einer Glasröhre mit der Schwefelsäure enthaltenden Tischtschenkoflasche verbunden ist, 4 Stunden lang auf dem Wasserbade. Nach der Beendigung der Reaktion wird das gebildete Sulfochlorid auf Wasser gegossen, abfiltriert, sorgfältig gewaschen und an der Luft getrocknet. Für die Identifizierung der erhaltenen Sulfosäure wird der Schmelzpunkt des erhaltenen Sulfochlorids vor und nach dem Umkrystallisieren aus Benzol bestimmt.

Nr. der Fraktionen der Reihe nach	Gewicht in g	Schmelzpunkt des Sulfochlorids		Hauptbestandteil
		ungereinigt	umkrystallisiert aus Benzol	
1	32,3	122,0—125,7	128,3—129,0	1,6
2	6,3	123,7—125,7		1,6
3	13,8	120,9—126,2		1,6
4	4,7	120,7—124,2	126,9—128,1	1,6
5	9,7	118,7—124,7	126,7—128,0	1,6
6	16,6	76,0—87,0	122,2—122,7	1,7
7	16,2	79,0—88,0	121,5—122,0	1,7
7	Umkrystallis. aus Essigsäure		127,3—128,0	1,6

Beim Krystallisieren aus Benzol bestehen die Krystalle des 1,6-Disulfochlorids aus zackigen Blättchen, undeutlichen Körnchen usw., das 1,7-Naphthalindisulfochlorid krystallisiert immer in gut ausgebildeten Prismen. Die letzten Fraktionen (Nr. 6 und 7) bestehen aus einem Gemisch beider Disulfochloride.

II. Die Herstellung und Identifizierung des 1,7-Naphthalindisulfochlorids

Aus 10 g des Gemisches der Ca-Salze der 1,6- und 1,7-Naphthalindisulfosäuren und 20 g Phosphorpentachlorid wurden, wie oben beschrieben, 6,1 g ungereinigtes Sulfochlorid vom Schmp. 76—110° erhalten. Nachdem es aus 10 ccm Benzol umkrystallisiert und die erhaltenen weißen Prismen mit 3 ccm Benzol gewaschen wurden, erhielten wir 2,23 g 1,7-Disulfochlorid vom Schmp. 121,6—122,4°. Nach der zweiten Umkrystallisierung erhöhte sich der Schmelzpunkt auf 122,2 bis 122,8° (konst.).

Die Schmelzpunkte der 1,6- und 1,7-Disulfochloride unterscheiden sich nur um 7°. Um einen Irrtum zu vermeiden, wurden 1,7-Disulfochlorid vom Schmp. 122,2—122,8° und 1,6-Disulfochlorid vom Schmp. 126,7—128,0° gemischt; der Schmelzpunkt des Gemisches betrug 97—106°.

Das 1,7-Naphthalindisulfochlorid wurde analysiert:

0,2000 g Subst. verbrauchten 30,35 ccm 0,1 n-NH_4CNS, 18,20 ccm 0,1 n-$AgNO_3$. — 0,1538 g Subst.: 0,2246 g $BaSO_4$.

$C_{10}H_6S_2O_4Cl_2$	Ber. Cl 21,81	S 19,73
	Gef. „ 21,54	„ 19,42

Dann wurde die Löslichkeit des 1,7-Naphthalindisulfochlorids in Benzol bei 18° bestimmt:

0,8267 g benzolische Lösung enthielt 0,0571 g Disulfochlorid, so daß seine Löslichkeit in Benzol bei 18° 6,91 % beträgt.

III. Die Abscheidung des Na-Salzes der 1,3,6-Naphthalintrisulfosäure aus Betriebs-sulfomasse

Vor der Abscheidung der 1,3,6-Trisulfosäure wird die Sulfomasse einer ergänzenden Sulfonierung unterworfen, damit alle Isomeren der 1,3,6-Trisulfosäure in die 1,3,5,7-Tetra-

sulfosäure übergeführt werden. 500 ccm Sulfomasse wird mit 100 ccm 65prozent. Oleums versetzt und 3 Stunden lang auf 155° erhitzt. Die Masse wird dann abgekühlt, in 1 Liter Wasser gegossen, mit Wasser so verdünnt, daß das spez. Gew. 1,350 beträgt (die Gesamtflüssigkeit beträgt ungefähr 2 Liter) und dann mit 300 g calciniertem Soda teilweise neutralisiert. Nach diesen Operationen läßt man 2 Tage lang bei 15° stehen, filtriert die ausfallenden Krystalle des Na-Salzes der 1, 3, 6-Trisulfosäure ab und wäscht den Niederschlag vorsichtig aus. Da das Trinatriumsalz der 1,3,6-Trisulfosäure leicht in Wasser löslich ist, soll es mit Wasser folgendermaßen gewaschen werden: man gießt auf die Oberfläche des abgesaugten Niederschlages etwa 25 ccm Wasser, benetzt die obere Schicht des Niederschlages vorsichtig mit Wasser, bis sie eine gesättigte Lösung bildet, und dann saugt man ab. Diese Operation wiederholt man so lange, bis das Filtrat neutrale Reaktion zeigt. So erhält man ein ganz reines Produkt, das man noch einmal aus 50prozent. Alkohol, dem man 2—3 g aktive Kohle zusetzt, umkrystallisiert. Die Ausbeute beträgt 25—30 g Trinatriumsalz der 1,3,6-Naphthalintrisulfosäure.

1,0004, 1,0043 g Subst. verlieren beim Trocknen bei 180° 0,1054, 0,1067 g H_2O. — 1,0004, 1,0043 g Subst. liefern beim Glühen 0,4350, 0,4371 g $NaSO_4$.

$C_{10}H_5(SO_3Na)_3\,3H_2O$	Ber. H_2O 11,07		Na 14,13
	Gef. „ 10,53, 10,60		„ 14,07, 14,09

Der Schmelzpunkt des zugehörigen Sulfochlorids ist 191,5 bis 192,6° (ohne Umkrystallisierung).

IV. Die Nitrierung des Na-Salzes der 1,3,6-Naphthalintrisulfosäure

25 g Na-Salz der 1,3,6-Naphthalintrisulfosäure löst man in der Kälte unter Umrühren in 200 ccm 93prozent. Schwefelsäure und nitriert bei nicht über 40° mit 5 g Mischsäure (90% HNO_3, 10% H_2SO_4).

Am anderen Tage verdünnt man die Masse in einem Meßkolben auf 500 ccm. 200 ccm dieser Lösung reduziert man mit Zink und Salzsäure, filtriert, wäscht den Niederschlag gut aus und diazotiert das Filtrat bei niedriger Temperatur.

Die übrigen 300 ccm neutralisiert man mit Kreide, filtriert den Gips ab und wäscht ihn aus. Das Filtrat reduziert man in der Siedehitze mit Hilfe von 20 g Eisenspänen und 1 ccm Salzsäure; dann neutralisiert man mit Natronlauge, filtriert vom Eisenschlamm ab und stellt durch Analyse den Gehalt an 1-Naphthylamin-3,6,8-trisulfosäure fest.

Die Lösung, deren Gehalt an Aminen 10 ccm 1,0 n-Nitrit entspricht, wird mit 5 ccm konz. Salzsäure angesäuert, mit 40 ccm 20prozent. $BaCl_2$-Lösung versetzt und mit Wasser auf 160 ccm verdünnt. Die Lösung wird dann bei Zimmertemperatur 2 Tage lang gerührt. Das ausfallende saure Ba-Salz der 1-Naphthylamin-3,6,8-trisulfosäure sammelt man auf dem Filter, wäscht mit 15 ccm Wasser aus und diazotiert die vereinigten Filtrate und Waschwasser, die die isomeren Naphthylaminsulfosäuren enthalten, mit 0,1 n-Nitritlösung.

$100 - a = {}^0/_0$-Gehalt an 1-Naphthylamin-3,6,8-trisulfosäure, wo a die Anzahl der Kubikzentimeter 0,1 n-Nitritlösung bedeutet.

V. Sulfonierung des Na-Salzes der 1,3,6-Naphthalintrisulfosäure, des Ca-Salzes der 1,6-Disulfosäure und des Ba-Salzes der β-Mono-sulfosäure

25 g Na-Salz der 1,3,6-Trisulfosäure wird in 120 ccm 20prozent. Oleums gelöst, 1 Stunde lang auf 35—40° gerührt, dann die Temperatur innerhalb 2 Stunden auf 155° erhöht und weitere 3 Stunden lang auf dieser Temperatur gehalten. Die Sulfomasse wird dann auf 20° abgekühlt und bei nicht über 50° mit 30 ccm Wasser versetzt. Sodann wird sie mit 5 g Mischsäure nitriert und, wie oben gezeigt, analysiert. Bei der Sulfonierung darf man keinen Pfropfen aus Kork oder aus Gummi benützen, denn sie verkohlen leicht und abfallende Teilchen wirken sehr ungünstig auf die Resultate der Analysen.

Die Sulfonierung des Ca-Salzes der 1,6-Disulfosäure und des Ba-Salzes der β-Sulfosäure unterscheidet sich von der eben beschriebenen nur insofern, daß die Einwaagen, wie folgt, geändert werden:

	Einwaage der Salze	Oleum 20%ig	Wasser
Na-Salz der 1,3,6-Trisulfosäure . . .	25 g	120 ccm	30 ccm
Ca-Salz der 1,6-Disulfosäure	19,32 g	160 „	35 „
Ba-Salz der β-Sulfosäure	14,32 g	160 „	35 „

Analyse des Ca-Salzes der 1,6-Disulfosäure:

1,0008, 1,0010 g Subst. verlieren beim Trocknen bei 180° 0,1665, 0,1682 g H_2O. — 1,0008, 1,0010 g Subst. liefern beim Glühen 0,3406, 0,3388 g $CaSO_4$.

$C_{10}H_6S_2O_6Ca + 4H_2O$	Ber. H_2O 18,09		Ca 10,06
	Gef. „	16,64, 16,81	„ 10,01, 9,97

Das Ca-Salz verliert das Krystallwasser sehr schwer, daher die Differenz (Hasler, Diss.). Aus dem Ca-Salz wurde 1,6-Naphthalindisulfochlorid erhalten, dessen Schmelzpunkt (ohne Umkrystallisierung) 125,2—127,5° beträgt.

Die Analyse des Ba-Salzes der β-Sulfosäure:

1,0036, 1,0022 g Subst. verlieren beim Trocknen bei 180° 0,0402, 0,0401 g H_2O. — 1,0036, 1,0022 g Subst. liefern nach dem Glühen 0,4078, 0,4064 g $BaSO_4$.

$(C_{10}H_7.SO_3)_2Ba + H_2O$	Ber. H_2O 3,16		Ba 24,13
	Gef. „	4,01, 4,01	„ 23,99, 23,91

Das Ba-Salz wurde durch Aussalzen des β-Salzes erhalten und aus Wasser umkrystallisiert.

Moskau, 25. April 1934.

Mitteilung aus dem Analytischen Institut der naturwissenschaftlichen Fakultät der Masaryk-Universität in Brünn

Komplexe Additionsverbindungen des Kupfernitrats und -sulfats mit Chinolin

Von **J. V. Dubský** und **J. Trtílek**

(Eingegangen am 9. April 1934)

Die analytische Chemie hat ein wachsendes Interesse an den komplexen Salzen und deshalb ist eine genaue, zielbewußte Orientierung über die Fähigkeit zur Komplexbildung um so mehr notwendig, als sich fast überall das Bedürfnis erweist, die bisherigen Angaben zu ergänzen und zu korrigieren.

E. Borsbach[1]) erwähnt zuerst, daß Kupfernitratlösungen mit Chinolin unter Bildung eines hellgrünen Niederschlags reagieren, der aus einem basischen Salze besteht, wie beim Kupfersulfat. Br. Lachowicz[2]) beschreibt zwar eine Verbindung von Kupfersulfat mit Chinolin von der Zusammensetzung $2\,CuSO_4 . 3\,Chinolin . H_2O$ als grünes Pulver (bestimmt wurde nur die Schwefelsäure), aber Borsbach bewies, daß diese Verbindung kein Chinolin enthält und dem basischen Salz $2\,CuSO_4 . 3\,Cu(OH)_2 . 4\,H_2O$ entspricht (46,32% Cu, 27,34% SO_4, 19,21% H_2O).

P. Pfeiffer und V. Pimmer[3]) zeigten, daß beim Verreiben von Kupfernitrat mit Chinolin ein indigoblaues Pulver entsteht, das beim Umkrystallisieren aus Alkohol indigoblaue, durchsichtige Nädelchen gibt, die gegen 245—250° schmelzen und der Zusammensetzung $Cu(NO_3)_2 . 2\,Chinolin$ entsprechen. In letzter Zeit erwähnen M. Auméras und A. Tamisier[4]) die

[1]) Ber. **23**, 431 (1890); Diss. Basel 1890.
[2]) Monatsh. **10**, 894 (1889).
[3]) Ztschr. anorg. Chem. **48**, 107 (1906).
[4]) Bull. Soc. chim. (4) **53**, 105 (1933).

Bildung eines graublauen Niederschlags (16,9% Cu), dem sie die Zusammensetzung $2\,Cu(NO_3)_2 . 3$ Chinolin zuschreiben. Die unvollständige Analyse und die Erwähnung eines analogen Sulfats, unter Hinweis auf die Angaben von Lachowicz, dessen mangelhafte Analyse uns wohl bekannt war, bewogen uns, diesen Komplexen eine besondere Aufmerksamkeit zu schenken. Es gelang uns, unter variierenden Arbeitsbedingungen folgende Additionsverbindungen zu isolieren:

$2\,Cu(NO_3)_2 . 3$ Chinolin $. H_2O$	graublau, Schmp. 245—250°
$2\,Cu(NO_3)_2 . 3$ Chinolin $. 5\,H_2O$	graublau, Schmp. 250°
$Cu(NO_3)_2 . 2$ Chinolin	dunkelblau, Schmp. 254°
$Cu(NO_3)_2 . 2$ Chinolin $. 2\,H_4O$	indigoblau, Schmp. 220°
$Cu(NO_3)_2 . 3$ Chinolin	blaue Krystalle, Schmp. 180°
$Cu(NO_3)_2 . 3$ Chinolin $. 1\,H_2O$	blaue Nadeln, Schmp. 175—177°
$Cu(NO_3)_2 . 4$ Chinolin	grünblaue Nädelchen, Schmp. 170°
$Cu(NO_3)_2 . 4$ Chinolin $. 1\,H_2O$	dunkel-blaugrün, Schmp. 168°
$CuSO_4 . 1$ Chinolin $. 4\,H_2O$	blaugrünes Pulver, Schmp. 70°
$CuSO_4 . 2$ Chinolin $. 4\,H_2O$	hell-grünblaue Nädelchen, Schmelzpunkt 124—127°
$CuSO_4 . 2$ Chinolin $. 5\,H_2O$	grünblaue Krystalle, Schmp. 88°

Experimenteller Teil

Die Additionsverbindungen des Kupfernitrats mit Chinolin

$Cu[NO_3]_2 . 2$ Chinolin $. 2\,H_2O$

Diese Verbindung wurde ähnlich bereitet wie P. Pfeiffer und P. Pimmer[1]) angeben.

4,82 g Kupfernitrat wurden fein verrieben und in der Kälte mit 7 ccm Chinolin innig vermischt. Es entsteht eine indigoblaue, pulvrige Verbindung, die abgesaugt und zuerst an der Luft, später bei etwa 50° im Trockenschrank getrocknet wurde, um die letzten Reste des Chinolins zu entfernen.

Diese Verbindung ist in kaltem Wasser wenig löslich; in der Wärme zersetzt sie sich unter Bildung eines lichtgrünen basischen Salzes. Auch in kaltem Alkohol ist sie wenig löslich, in heißem besser, aber trübt sich infolge der Ausscheidung des basischen Nitrats. Zersetzungsp. etwa 220°.

0,1095 g Subst. verlieren bei 100—110° 0,0102 g H_2O. — 0,1330 g Subst.: 0,0215 g CuO. — 10,25 mg Subst.: 1,064 ccm N (20°, 747 mm).

[1]) Ztschr. anorg. Chem. 48, 107 (1906).

$Cu[NO_3]_2 . 2$ Chinolin $. 2 H_2O$ (Mol.-Gew. 481,7)

Ber. Cu 13,19	N 11,62	H_2O 7,47
Gef. „ 12,91	„ 11,88	„ 9,31

$Cu[NO_3]_2 . 4$ Chinolin $. H_2O$ und $2\,Cu[NO_3]_2 . 3$ Chinolin $. 5\,H_2O$

Die früher erwähnte Verbindung wurde aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Beim Kochen der alkoholischen Lösung entsteht ein lichtgrünes Filtrat und ungelöst verbleibt ein graublauer Rest.

A. Aus dem Filtrat scheidet sich über Nacht eine kleine Menge nadelartiger, nicht gleichartiger Krystalle (hell und dunkel-blaugrün) aus, die abfiltriert wurde; dann folgten die weiteren Fraktionen und schließlich schieden sich nach einigen Tagen aus der Mutterlauge kleine glänzende Nädelchen dunkelblaugrüner Farbe aus, die abgesaugt und an der Luft getrocknet wurden.

Sie sind in kaltem Wasser wenig, leicht in heißem löslich; auch in kaltem Alkohol sind sie leicht löslich. Schmelzpunkt etwa 168°.

0,1017 g Subst. verlieren bei 100° 0,0362 g H_2O und Chinolin = 35,59 % H_2O und Chinolin. — 0,1017 g Subst.: 0,0110 g CuO. — 0,1009 g Subst.: 0,1089 g Nitronnitrat. — 9,22 mg Subst.: 0,946 ccm N (17°, 744 mm).

$$Cu : N : NO_3 = 1 : 6{,}21 : 2{,}11$$

10,98 mg Subst. verlieren bei 110° 4,20 mg H_2O und Chinolin. — 10,98 mg Subst. (nach dem Trocknen): 0,731 ccm N (17°, 730 mm) = 7,53 % N.

Dies entspricht der Zusammensetzung der Verbindung:

$Cu[NO_3]_2 . 4$ Chinolin $. H_2O$ (Mol.-Gew. 721,8)

Ber. Cu 8,81	N 11,64	NO_3 17,18	H_2O u. 2 Chinolin 38,34
Gef. „ 8,64	„ 11,82	„ 17,82	„ u. Chinolin 35,59, 38,25

Beim Trocknen (bei 100—110°) verliert die Verbindung 4,29 %, d. h. $^1/_3$ seines Stickstoffs; dies entspricht 2 Mol. Chinolin. Dabei ändert sich ihre Farbe aus dunkel-blaugrün ins Graublaue.

B. Die nichtlösliche, graublaue Substanz wurde mit Alkohol ausgewaschen und an der Luft getrocknet. Sie ist in Wasser und Alkohol unlöslich, in heißem Wasser zersetzt sie sich; es entsteht ein lichtgrünes basisches Salz. Zersetzungspunkt etwa 250°.

0,1293 g Subst.: 0,0240 g CuO. — 8,62 mg Subst.: 0,884 ccm N (16°, 744 mm).

$$Cu : N = 1 : 3{,}60$$

Beim Trocknen (bei 110°) verliert die Substanz langsam an ihrem Gewicht und färbt sich teilweise heller; auch in 2 Tagen konnte das konstante Gewicht nicht erreicht werden.

$2\,Cu[NO_3]_2 . 3\,Chinolin . 5\,H_2O$ (Mol.-Gew. 852,3)

Ber.	Cu	14,91	N	11,50	H_2O 10,56
Gef.	„	14,83	„	11,78	

Daraus ist ersichtlich, daß die Verbindung des Kupfernitrats mit 2 Chinolin durchs Kochen im Alkohol zerzetzt wurde zu einer an Chinolin ärmeren Verbindung, so daß aus dem Filtrat die angeführte Verbindung mit 4 Mol. Chinolin auskrystallisieren konnte.

$Cu[NO_3]_2 . 3\,Chinolin . H_2O$

Ein gleicher Versuch wurde nur mit dem Unterschiede wiederholt, daß das Kupfernitrat in überschüssigem heißem Chinolin gelöst wurde.

Nach dem Erkalten scheidet sich eine grünblaue, pulvrige Substanz aus, die mit Chinolin ausgewaschen und auf Ton an der Luft getrocknet wurde. Schmp. bei etwa 170°. Der Analyse gemäß ist diese Verbindung nicht rein.

$$Cu : N : NO_3 = 1 : 5{,}57 : 1{,}89$$

Wie früher, wurde auch diese Verbindung aus heißem Alkohol umkrystallisiert und es ist wieder ein unlöslicher Rest zurückgeblieben, unter Bildung eines lichtgrünen Filtrats, welches der freien Krystallisation überlassen wurde.

Nach einigen Tagen schieden sich sehr feine nadelartige, blaue Krystalle aus, die an der Luft getrocknet wurden. (Zuerst wurde aber ein kleiner Teil der Krystalle von den Wänden des Krystallisationsgefäßes entfernt.) Schmp. 175—177°.

0,1026 g Subst. verlieren bei 110° 0,0264 g H_2O und Chinolin. — 0,1026 g Subst.: 0,0138 g CuO. — 0,0488 g Subst.: 0,0588 g Nitronnitrat. — 8,98 mg Subst.: 0,946 ccm N (20°, 744 mm).

$$Cu : N : NO_3 = 1 : 5{,}07 : 1{,}90$$

$Cu[NO_3]_2 . 3\,Chinolin . H_2O$ (Mol.-Gew. 592,7)

Ber.	Cu	10,75	N	11,81	NO_3 20,92	H_2O u. Chinolin 24,80
Gef.	„	10,74	„	12,00	„ 19,92	„ 25,71

$2Cu[NO_3]_2.3$Chinolin$.H_2O$

2,41 g ($^1/_{100}$ Mol.) des Kupfernitrats wurden in 20 ccm kaltem Wasser gelöst und mit 3,52 ccm ($^3/_{100}$ Mol.) Chinolin vermischt; das Chinolin wurde tropfenweise aus der Pipette zugegeben. Gleich nach Zugabe von $^1/_{100}$ Mol. entsteht durch Rühren und Reiben der Chinolinschicht ein graublauer Niederschlag, der auch durch weiteres Zutropfen des Chinolins nicht verändert wurde.

Derselbe wurde scharf abgesaugt und mit kaltem Alkohol und Äther ausgewaschen (das Chinolin läßt sich schwierig absaugen).

Diese Verbindung ist in kaltem Wasser unlöslich, in heißem zersetzt sie sich zu einem lichtgrünem basischem Salz, das kein Chinolin enthielt. In kaltem Alkohol und Äther ist sie wenig löslich, wogegen in heißem Alkohol Zersetzung eintritt. Zersetzungsp. 245—250°.

0,1106 g Subst. verlieren bei 110° 0,0029 g H_2O. — 0,1106, 0,1058 g Subst.: 0,0224, 0,0215 g CuO. — 0,1173 g Subst.: 0,1989 g Nitronnitrat. — 8,27 mg Subst.: 0,907 ccm N (19°, 742 mm).

$2Cu[NO_3]_2.3$Chinolin$.H_2O$ (Mol.-Gew. 780,3)

Ber.	Cu	16,29	N	12,55	NO_3	31,78	H_2O 2,30
Gef.	„	16,23	„	12,51	„	28,03	„ 2,62

Das Hexolkupfernitrat

2,41 g des Kupfernitrats wurden in wäßriger Lösung mit 2,24 ccm Chinolin vermischt. Beim Durchmischen der dunkelgrünen Chinolinschicht wird die Lösung durch einen lichtgrünen Niederschlag getrübt; gelindes Erwärmen löst den übrigen grünen Brei auf und der Niederschlag des Ol-Nitrats setzt sich zu Boden.

Diese Verbindung wurde abfiltriert und an der Luft getrocknet. Sie verliert den Chinolingeruch und enthält kein Chinolin.

0,1049 g Subst.: 0,0691 g CuO.

$Cu(NO_3)_2.3Cu(OH)_2$ (Mol.-Gew. 480,3) Ber. Cu 52,94 Gef. Cu 52,63

Diese Verbindung ist das Zersetzungsprodukt aller Additionsprodukte des Kupfernitrats mit Chinolin, falls dieselben mit Wasser gekocht wurden.

$Cu(NO_3)_2$.2 Chinolin

2,42 g des Kupfernitrats wurden in 30 ccm heißem Alkohol gelöst und nach dem Erkalten und Filtrieren etwa 7 ccm alkoholischer Chinolinlösung zugegeben.

Es entsteht eine dunkel-grünblaue Lösung, aus welcher sich nach einigen Minuten kleine, dunkelblaue Krystalle abscheiden, welche abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und an der Luft getrocknet wurden. Schmp. bei 254°.

0,1139 g Subst. verlieren bis 100° 0,0011 g H_2O. — 0,1139 g Subst.: 0,0203 g Cu. — 6,83 mg Subst.: 0,729 ccm N (20°, 730 mm).

$Cu(NO_3)_2$.2 Chinolin (Mol.-Gew. 445,7)	Ber. Cu	14,26	N	12,56
	Gef. „	14,24	„	12,24

$Cu(NO_3)_2$.3 Chinolin

Aus der Mutterlauge der vorherigen Fraktion krystallisierten nach dem Abfiltrieren kleine blaue Krystalle aus, die mit Alkohol gewaschen und an der Luft getrocknet wurden. Sie schmelzen bei etwa 180° zu einer grünen Flüssigkeit, welche bei 220° siedet.

0,1240 g Subst. verlieren bei 100° 0,0158 g H_2O und Chinolin = 12,74% H_2O und Chinolin. — 0,1240 g Subst.: 0,0190 g CuO = 12,24% Cu (Mol.-Gew. 519,3). — 7,19 mg Subst.: 0,755 ccm N (19°, 748 mm) = 12,08% N (Mol.-Gew. 115,9).

Es handelt sich hier wahrscheinlich um die Verbindung $Cu(NO_3)_2$.3 Chinolin (theoretisch hat sie 11,06% Cu, 12,18% N), die mit der Verbindung mit 2 Chinolin aus der ersten Fraktion verunreinigt ist.

$Cu(NO_3)_2$.4 Chinolin

Aus der Mutterlauge der beiden vorangeführten Fraktionen krystallisierten nach einigen Tagen intensiv grünblaue Nädelchen aus, die mit Alkohol gewaschen und an der Luft getrocknet wurden. Schmp. etwa 170°.

0,1068 g Subst. verlieren bei 120° 0,0393 g Chinolin. — 0,1068 g Subst.: 0,0124 g CuO. — 6,65 mg Subst.: 0,677 ccm N (18°, 745 mm).

$Cu(NO_3)_2$.4 Chinolin (Mol.-Gew. 703,8)

Ber. Cu	9,03	N	11,93	Für 2 Chinolin	36,65
Gef. „	9,27	„	11,71	Chinolin	36,80

Die Verbindungen des Kupfersulfats mit Chinolin

Das Hexolkupfersulfat

2,49 g ($^1/_{100}$ Mol.) des Kupfersulfats wurden in heißem Wasser gelöst und nach dem Erkalten 2,36 ccm ($^2/_{100}$ Mol.) Chinolin zugegeben. Die Chinolinschicht färbt sich grünlich und nach tüchtigem Umrühren scheidet sich aus der Lösung ein grüner, amorpher Niederschlag aus, der mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet wurde. Bis 300° schmilzt er nicht und hat nur Spuren von Chinolin. Für die Analyse wurde die Substanz bei 60° getrocknet.

0,0981 g Subst.: 0,0589 g CuO = 47,97% Cu.

Theorie für $CuSO_4.3Cu(OH)_2.4H_2O$ = 48,53% Cu

$CuSO_4$.Chinolin.$4H_2O$

Ein gleicher Versuch wurde so ausgeführt, daß fein verriebenes Kupfersulfat mit reinem Chinolin im Überschuß kalt vermischt wurde.

Es entsteht eine blaugrüne pulvrige Substanz, die scharf abgesaugt und an der Luft getrocknet wurde. Sie ist in kaltem Wasser und Alkohol unlöslich; in der Wärme zersetzt sie sich. Bei etwa 70° schmilzt sie zu einer smaragdgrünen Flüssigkeit, die bei 110° siedet, dann sich bräunt und bei etwa 200° schwarz wird.

0,1252 g Subst. verlieren bis 110° 0,0251 g H_2O. — 0,1252 g Subst.: 0,0277 g CuO. — 11,62 mg Subst.: 0,427 ccm N (17°, 741 mm).

$CuSO_4$.Chinolin.$4H_2O$ (Mol.-Gew. 360,6)

Ber.	Cu	17,62	N	3,88	H_2O 19,96
Gef.	„	17,67	„	4,22	„ 20,05

Diese Verbindung ist etwas verunreinigt mit Chinolin. Beim Trocknen schmilzt sie und erstarrt zu einer dunkelgrünen schmierigen Masse.

$CuSO_4$.2Chinolin.$5H_2O$

Aus der intensiv grünen, Chinolin enthaltenden Mutterlauge der vorher beschriebenen Fraktion krystallisierten über Nacht feine, fadenartige, grünblaue Krystalle aus, die auf Ton an der Luft getrocknet wurden.

Sie bilden nach dem Trocknen blaugrünes Pulver, das in kaltem Wasser und Alkohol wenig löslich ist und in der Wärme

sich zersetzt. Es schmilzt bei 88° zu einer intensiv grünen Flüssigkeit, die bei 110° siedet.

0,1103 g Subst. verlieren bis 100° 0,0106 g H_2O. — 0,1103 g Subst.: 0,0175 g CuO. — 11,54 mg Subst.: 0,657 ccm N (19°, 742 mm).

Es dürfte eine unreine Verbindung des Kupfersulfats mit 2 Chinolin vorliegen dieser Zusammensetzung:

$CuSO_4$.2 Chinolin.5 H_2O	Ber.	Cu	12,52	N	5,51	H_2O 17,72
	Gef.	„	12,67	„	6,50	„ 9,61

Beim Trocknen schmilzt die Verbindung und es verbleibt ein intensiv grüner Rest, der Tropfen mit fester Oberfläche bildet, aus denen der Rest des Wassers bzw. des Chinolins nur schwer entweichen kann.

Eine reine Verbindung des Kupfersulfats mit den 2 Chinolinen entstand, wenn die erste Fraktion des angeführten Versuchs (Kupfersulfat und Chinolin) aus heißem Alkohol umkrystallisiert wurde. Beim Kochen mit Alkohol entsteht ein rein grünes Filtrat und ein hellgrüner Rest.

Durch Abdampfen des Alkohols entstehen sehr feine, hellgrünblaue Nädelchen, die mit Alkohol ausgewaschen wurden. Sie haben ein filzartiges Aussehen, sind in kaltem Wasser wenig löslich und zersetzen sich in warmem Wasser. Bei 115° werden sie weich, schmelzen bei 124—127° zu einer dunkelgrünen Schmiere, die beim weiteren Erwärmen sich schwärzt; in der Flamme erfolgt schnelle Zersetzung.

13,27 mg Subst.: 2,15 mg CuO. — 13,79 mg Subst.: 0,694 ccm N (19°, 738 mm).

$CuSO_4$.2 Chinolin.4 H_2O (Mol.-Gew. 489,7)	Ber.	Cu	12,98	N	5,72
	Gef.	„	12,94	„	5,71

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Halle

Über die isomeren p-Aminoazoxybenzole

Von **D. Vorländer** und **Hermann Schuster**

(Eingegangen am 14. März 1934)

Bei der Erörterung über krystallin-flüssige (kr.fl.) Substanzen ist wohl geäußert worden, daß die Erscheinungen des kr.fl. Zustandes durch Mischungen verschiedener isomerer Verbindungen verursacht werden könnten. Die Existenz solcher Isomeren ist bei zahlreichen kr.fl. Verbindungen gegeben. Bei einigen para-substituierten cis- und trans-Zimtsäuren hat sich bereits herausgestellt, daß hier die trans-Verbindungen kr.fl., die cis-Formen dagegen nicht kr.fl. sind[1]). Entsprechende Ergebnisse sind von den raumisomeren trans- und cis-Azoxyverbindungen[2]) zu erwarten. Fraglich war, wie sich die stellungsisomeren Azoxyverbindungen von Angeli verhalten würden. Wir haben daher versucht, die von Passerini und Bigiavi beschriebenen zwei isomeren p-Aminoazoxybenzole[3]) in kr.fl. Abkömmlinge zu verwandeln. Hierbei stießen wir zunächst auf Schwierigkeiten, die beiden Aminoazoxybenzole wirklich rein darzustellen, da sie zusammen Mischkrystalle oder Eutektika bilden, welche einheitliche krystallisierende Verbindungen vortäuschen. Die italienischen Forscher sind in ihren Angaben der Schmelzpunkte nicht einig:

---

[1]) Stoermer, Ber. **44**, 639 (1911); Stoermer u. Wodarg, Ber. **61**, 2323 (1928); Vorländer, Z. physik. Chem. **105**, 225 (1923).

[2]) Reissert, Ber. **42**, 1364 (1909); Eugen Müller, Ann. Chem. **493**, 166; **495**, 132 (1932).

[3]) Bigiavi, R. Atti L. [6] **5**, 448; **27**, 587 (1927); Passerini, R. Atti L. **30**, II, 137 (1921); Gazz. chim. ital. **51**, I, 229; Schmidt, Ztschr. Chem. **5**, 417 (1869); C. **1921**, III, 780.

$C_6H_5-\underset{\cdot\cdot}{\underset{O}{N}}=N-C_6H_4-NH_2$ (a)

Dünne bräunlich gelbe Nadeln
lamine giallo-marroni
Bigiavi: Schmp. 136°
Passerini: Schmp. 136°

$C_6H_5-N=\underset{\cdot\cdot}{\underset{O}{N}}-C_6H_4-NH_2$ (b)

Lange gelbe Nadeln
aghetti giallo-canarino
Bigiavi: Schmp. 133°
Passserini: Schmp. 114°

$C_6H_5-\underset{\cdot\cdot}{\underset{O}{N}}=N-C_6H_4-NH-CO-CH_3$

aghi setacci giallo-chiari
Bigiavi: Schmp. 151°
Passerini: Schmp. 166°

$C_6H_5-N=\underset{\cdot\cdot}{\underset{O}{N}}-C_6H_4-NH-CO-CH_3$

giallo-citrino
Bigiavi: Schmp. 172°
Passerini: Schmp. 143°

Wir fanden, daß die Angaben von Bigiavi zutreffend sind. Die a-Form des Amino-azoxybenzols schmilzt bei 138—139° (korr.), die b-Form bei 136° (korr.). Den niederen Schmp. 114° für die b-Verbindung nach Passerini erhält man beim Umkrystallisieren einer Mischung von etwa gleichen Gewichtsmengen a- und b-Verbindung aus Alkohol in gelben Nadeln.

Wir haben nun durch Kondensation der beiden Isomeren mit Aldehyden die folgenden Abkömmlinge dargestellt:

a-Benzal-p-aminoazoxybenzol $C_6H_5-CH=N-C_6H_4-N=\underset{\cdot\cdot}{\underset{O}{N}}-C_6H_5$;
Schmp. 108°; nicht kr.fl.

b-Benzal-p-aminoazoxybenzol $C_6H_5-CH=N-C_6H_4-\underset{\cdot\cdot}{\underset{O}{N}}=N-C_6H_5$
Schmp. 134°; nicht kr.fl.; zwei feste Formen.

a-Anisal-p-aminoazoxybenzol. Schmilzt kr.fl. 132°; amorph 215°; enantiotrop kr.fl. monomorph; zwei kr.feste Formen.

b-Anisal-p-aminoazoxybenzol. Schmilzt kr.fl. 124°; amorph 207°; enantiotrop und monotrop kr.fl. dimorph; zwei kr.feste Formen.

a-Zimtal-p-aminoazoxybenzol. Schmp. 126°; schwach monotrop kr.fl.

b-Zimtal-p-aminoazoxybenzol. Schmp. 133°; schwach monotrop kr.fl.; vielleicht etwas stärker als die isomere a-Verbindung.

a-p-Phenylbenzal-p-aminoazoxybenzol. Schmilzt kr.fl. 174°; amorph 274°; wahrscheinlich enantiotrop u. monotrop kr.fl. dimorph.

b-p-Phenylbenzal-p-aminoazoxybenzol. Schmilzt kr.fl. 179°; amorph 273°; enantiotrop kr.fl. dimorph.

a-Terephthal-bis-p-aminoazoxybenzol. Schmilzt kr.fl. 227°; amorph 293° (u. Zers.); enantiotrop kr.fl. dimorph; zwei kr.feste Formen.

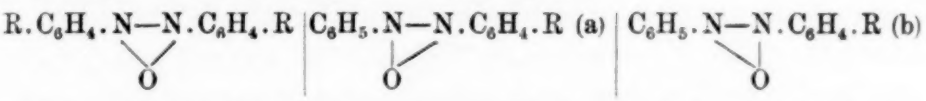
b-Terephthal-bis-p-aminoazoxybenzol. Schmilzt kr.fl. 200°; amorph 282° (u. Zers.); enantiotrop kr.fl.; zwei kr.feste Formen.

Es ergibt sich somit, daß jedes der beiden isomeren Aminoazoxybenzole a und b verschiedene kr.fl. Abkömmlinge

gibt, doch läßt sich nicht mit Sicherheit entscheiden, welche der beiden stärker kr.fl. sind. Bei den b-Verbindungen überwiegt die Neigung zur Dimorphie im kr.fl. Zustande. Die krystallin-flüssigen Eigenschaften solcher Azoxy-Derivate lassen sich nicht auf die Existenz von Mischungen verschiedener Isomeren zurückführen. Beide Isomere sind als trans-Verbindungen anzusprechen.

Zum Vergleich haben wir die betreffenden Kondensprodukte des p-Aminoazobenzols mit Aldehyden dargestellt, die in ihren kr.fl. Eigenschaften schwächer sind, als die Kondensprodukte der beiden p-Aminoazoxybenzole[1]).

Es gehört zu den für die Natur der Azo- und Azoxyverbindungen wesentlichen Tatsachen, daß die beiden stellungsisomeren p-Aminoazoxyverbindungen farblose Addukte mit Säuren geben; auch die Lösungen in verdünnter Salzsäure sind fast farblos bis sehr hellgelb. Eine solche Addukten-Entfärbung ist für das b-p-Aminoazoxybenzol mit seiner dem p-Nitranilin entsprechenden Struktur wohl zu erwarten; das Aussehen einer Verbindung $C_6H_5NH—N(:O)=C_6H_4=NH_3Cl$ ist fraglich. Dagegen könnte das a-p-Aminoazoxybenzol ebenso wie p-Aminoazobenzol ein farbiges Säureaddukt geben $C_6H_5.N(OH)—N=C_6H_4=NH_3Cl$, falls Angelis Strukturformeln zutreffen. Will man diese ausschalten, so gelangt man für die Azoxyverbindungen der verschiedenen Art zu folgenden Formeln:



welche dem Verhalten der Säureaddukte und den kr.fl. Eigenschaften der p-substituierten Azoxyverbindungen vielleicht am besten gerecht werden.

Darstellung der beiden isomeren p-Aminoazoxybenzole

Wenn p-Acetaminoazobenzol (Schmp. 146° nach Umkrystallisieren aus Methanol) in Lösung der 10 fachen Menge Eisessig mit überschüssigem 30 prozent. Perhydrol bei 50—60° oxydiert wird, so verwandeln sich bis zu 70% des Acetamino-

[1]) Vgl. Ber. **66**, 1666 (1933).

azobenzols in p-Nitroazoxybenzol, das durch seine geringe Löslichkeit in Eisessig von dem Gemisch der Acetaminoazoxybenzole getrennt werden kann. Wir haben daher die Oxydation bei Zimmertemperatur durchgeführt, da so die Bildung des p-Nitroazoxybenzols auf wenige Prozente herabsinkt oder sogar ganz ausfällt. Andererseits wird durch die verschiedene Oxydationstemperatur an der Zusammensetzung des Isomerengemisches wenig geändert.

Versetzt man eine warme Lösung (30°) von 100 g Acetaminoazobenzol in 1,5 Liter Eisessig allmählich mit 60 ccm 30 prozent. Perhydrol, so scheidet sich zunächst beim Erkalten (15—20°) ein Teil der Azoverbindung feinkrystallinisch unverändert aus. Während 10—14 tägigen Stehens der Mischung bei durchschnittlich 20° setzt man portionsweise unter häufigem Umschütteln noch etwa 50 ccm Perhydrol hinzu bis einerseits ein bleibender Überschuß an H_2O_2 (Probe mit PbO_2), andererseits kein unverändertes Acetaminoazobenzol (Probe durch Erwärmen mit konz. HCl) nachweisbar ist. Die nötigenfalls filtrierte klare braune Lösung gibt beim Zusatz von 3,5 Liter kaltem Wasser eine Fällung von rohem Acetaminoazoxybenzolgemisch (100—105 g mit Wasser ausgewaschen und an der Luft getrocknet).

Die italienischen Forscher[1]) haben dieses Gemisch durch Krystallisation aus verschiedenen Lösungsmitteln in die zwei isomeren Acetylverbindungen zerlegt, wobei jedoch nach unseren Versuchen die Trennung dadurch erschwert wird, daß die a- und die b-Verbindung nach Farbe und Krystallgehalt sehr wenig verschieden sind; man sieht aus dem Gewirr von Krystallformen und Schmelzpunkten keinen Ausweg. Ein durch Umkrystallisieren aus Methanol + H_2O gereinigtes Gemisch der beiden Isomeren (feine hellgelbe Nadeln) schmolz ziemlich konstant bei 142—143° und gab die richtigen analytischen Werte.

0,1001 g Subst.: 0,2415 g CO_2. — 0,1217 g Subst.: 16,9 ccm N (20°, 760 mm).

$C_{12}H_{10}ON_3.CO.CH_3$	Ber. C 65,9	N 16,5
	Gef. „ 65,8	„ 16,2

Wenn man aber eine solche Acetylverbindung, die Passerini offenbar für einheitlich gehalten hat (Schmp. 143°), mit Salz-

[1]) Leider fehlen ausführliche Angaben in der Literatur.

säure spaltet und das Amin umkrystallisiert, so kommen die verschiedenen Krystallformen „lamine giallo-marroni“ und „aghetti giallo canarino“ der beiden isomeren Aminoazoxybenzole heraus, die namentlich bezüglich der gelbbraunen Blättchen oder Tafeln (a) makro- und mikroskopisch scharf zu erkennen sind, während die gelben Nadeln, auch die „langen“ gelben Nadeln nur mit Mißtrauen zu betrachten sind. Daß die beiden Amine nicht etwa erst bei der Spaltung der Acetylverbindung mit Salzsäure entstehen, sondern als Acetylverbindungen in den bei 143° schmelzenden Gemisch bereits enthalten sind, haben besondere Mischungsversuche mit den reinen Acetverbindungen ergeben. Am leichtesten ließ sich aus dem Gemisch allenfalls die bei 172° schmelzende b-Acetylverbindung herausarbeiten durch langwieriges Krystallisieren aus Aceton + H_2O unter größten Verlusten.

Wir sind demnach dazu übergegangen, das oben erhaltene rohe Acetaminoazoxybenzol in Portionen von je 30 g mit je 5 Liter 10 prozent. wäßriger Salzsäure (spez. Gew. 1,05) durch 3 stündiges Erhitzen im Wasserbade zu entacetylieren. Man filtriert von etwa vorhandenem p-Nitroazoxybenzol ab und gewinnt beim Erkalten des heißen salzsauren Filtrats ein Gemisch von Hydrochloriden der beiden Aminoazoxybenzole als hell fleischfarbenen Niederschlag (20—25 g). Die salzsaure Mutterlauge gibt mit überschüssigem Ammoniak nur eine dürftige Trübung und beim Eindampfen einen geringen braunen harzigen Rückstand. Das Hydrochloridgemisch läßt sich aus Methanol (+ Kohle) umkrystallisieren, sieht dann fast rein weiß aus und enthält nach dem Trocknen im Vakuum 1 Äquiv. HCl (gef. 14,9 HCl; ber. 14,6 für $C_{12}H_{11}ON_3.HCl$); es schmilzt oberhalb 200° u. Zers. Eine Trennung der Hydrochloride durch Umkrystallisieren aus Salzsäure verschiedener Konzentration ist nicht gelungen.

Setzt man überschüssiges konz. Ammoniak (etwa 100 ccm) zu der Lösung von 60 g des rohen Hydrochloridgemisches in einer warmen Mischung gleicher Vol.-Teile Methanol und Wasser (etwa 500 ccm), so fällt das Gemisch der freien Aminoazoxybenzole größtenteils bei weiterem Zusatz von 300 ccm Wasser fast vollständig aus. Man bringt den hellgelblich braunen Niederschlag durch Erwärmen mit der

ammoniakalischen Flüssigkeit möglichst zum Zusammenballen, dann nach dem vollständigen Auswaschen mit Wasser zum Trocknen auf Tontellern (erhalten 40—45 g); Schmelzpunkt sehr unscharf 114—120°.

Zur Trennung und Darstellung der reinen p-Aminoazoxybenzole haben wir folgende verschiedene Verfahren angewendet:

1. Durch Krystallisation ist eine Trennung möglich bei Berücksichtigung des Umstandes, daß der Zerfall der Mischungen von der Art des Lösungsmittels, von der Konzentration der Lösung und von der Temperatur abhängig sein muß. Eine mit Kohle erhitzte und filtrierte Lösung von 10 g rohem Amingemisch in 325 ccm CH_3OH + 125 ccm H_2O ergibt beim langsamen Erkalten bis auf 30° zunächst das erwähnte, in einheitlichen langen gelben Nadeln krystallisierende, bei 114—115° schmelzende Gemisch (I 6,5 g) und bei weiterem Erkalten und Stehen des warm abgenutschten Filtrats auf etwa 15° eine aus hellgelben Nadeln und bräunlichen Blättchen bestehende Krystallisation (II 1,5 g); Schmelzpunkt sehr unscharf gegen 129°. Das Filtrat von II liefert nach dem Eindampfen auf die Hälfte seines Volums und nach dem Erkalten eine III. Krystallisation (0,6 g), vornehmlich gelbe Nadeln, Gemisch, Schmp. 115—120°. Auch beim Umkrystallisieren von I aus 235 ccm CH_3OH + 175 ccm H_2O (oder aus Pyridin + H_2O) zeigt sich, daß die täuschenden langen gelben Nadeln vorwiegend aus der 30—40° warmen Lösung entstehen, während beim Abdunsten der Lösungen und nach längerem Stehen bei etwa 15—18° eine Aufspaltung in die bräunlichen Blättchen und in gelbe Nadeln höheren Schmelzpunkts möglich ist. Dagegen erhält man aus der an a-Form (bräunliche Blättchen) bereits angereicherten Krystallisation II (1,5 g) beim Umkrystallisieren aus 10 ccm Pyridin + 30 ccm H_2O bei etwa 40° eine ziemlich einheitliche Krystallisation von a-Form in bräunlich gelben tafligen Prismen (0,5 g), deren Schmelzpunkt bei wiederholtem Umkrystallisieren aus dem Pyridingemisch und aus einem Gemisch von gleichen Volumen CH_3OH + H_2O bei etwa 30° (gelbbräunliche Blättchen) bei 138—139° stehen bleibt (erhalten 0,4 g). Nur durch Feststellung, daß schließlich die Krystalle des Aminoazoxybenzols

sich weder kalt noch warm mit Pyridin + Wasser (1 + 10 Vol.-Teil) oder mit Methanol + Wasser (1 + 1 Vol.-Teil) in zweierlei Formen (hellgelb und gelbbraun) krystallinisch zerlegen lassen, konnte die Einheitlichkeit des vorliegenden Aminoazoxybenzols erwiesen werden. Die Ausbeute an reiner a-Form aus je 10 g Gemisch betrug kaum mehr als 0,3 g. Durch weiteres Umkrystallisieren der Krystallisation III (0,6 g) aus Pyridin + Wasser oder aus CH_3OH + Wasser erhält man bei langsamem Erkalten wieder Gemische, in denen jedoch gelbbräunliche Blättchen von a gegenüber gelben Nadeln höheren Schmelzpunkts 127—130° von b in der Minorität sind. Bei fortgesetztem Umkrystallisieren bei langsamem Erkalten der Lösung bleiben 0,1 g reine b-Form in gelben Nadeln mit dem konstanten Schmp. 136° übrig. Die Ausbeuten an a und b lassen sich durch Aufarbeitung des bei 114—115° schmelzenden Gemisches (Krystallisation I; 6,5 g) steigern.

2. Durch Kondensation des Gemisches der beiden Aminoazoxybenzole a und b mit Benzaldehyd einerseits und mit Anisaldehyd andererseits, und durch nachfolgende Krystallisation und Spaltung der Kondensprodukte.

Die heiße Lösung von 23 g eines Isomerengemisches, Schmp. 113—114°, in 160 ccm Methanol wird mit 22 g frisch destilliertem Benzaldehyd vermischt, 3 Stunden auf dem Wasserbad im Sieden erhalten, dann mit wenig Tierkohle aufgekocht und heiß filtriert. Nach kurzer Zeit erstarrt die Lösung zu einer dicken, gelben Krystallmasse; 17 g nach dem Absaugen, Waschen mit CH_3OH + H_2O-Gemisch und Trocknen auf Ton. Der Schmelzpunkt ist unscharf etwa 100°. Zur Trennung wird das Produkt aus 600 ccm Methanol umkrystallisiert und das nach dem Erkalten in prismatischen gelben Nadeln krystallisierende Gemisch abgenutscht; Ausbeute 8,5; Schmp. 112—114° unscharf. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus 700 ccm heißem Methanol steigt der Schmelzpunkt des Gemisches auf 119°; erhalten 3,2 g. Durch dieses Verfahren wird in dem Gemisch das Kondensprodukt b angereichert. Durch Kochen des Kondensproduktes (3,2 g) mit 300 ccm verdünnter HCl (spez. Gew. 1,03) bis zur völligen Beseitigung des Benzaldehyds mit Wasserdampf, durch Ausfällung des Aminoazoxybenzols mit konz. Ammoniak und durch Umkrystallisieren des ge-

waschenen und getrockneten Amingemisches aus 100 ccm Methanol + Wasser (1 : 1) erhält man kurze hellgelbe, prismatische Nadeln (2,6 g; Schmp. 131°), dann nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Methanol + Wasser etwa 2 g reines b-Aminoazoxybenzol; Schmp. 136°.

Die Benzalverbindungen aus den Mutterlaugen der Krystallisationen, zusammen 12,5 g, wurden mit kochender verdünnter Salzsäure zerlegt und auf freies Amin verarbeitet: 6 g Gemisch; Schmp. 113—115°.

In entsprechender Weise wie mit Benzaldehyd läßt sich in dem Isomerengemisch der freien Aminoazoxybenzole durch Kondensation mit Anisaldehyd, durch Krystallisation und durch Spaltung der Kondensprodukte das a-Aminoazoxybenzol im Gemisch anreichern. Die Anisalverbindung (24 g) schmilzt anfangs bei 108° und 209°, nach dem Umkrystallisieren aus 400 ccm Methanol + Aceton (3 + 1 Vol.-Teil) in gelben Nadeln (16 g); Schmp. II 115°; I 206°; dann nach nochmaligem Umkrystallisieren 12 g, Schmp. II 121°; I 211°. Die Spaltung dieses Produkts mit kochender verdünnter Salzsäure ergab ein Amingemisch, aus dem durch Umkrystallisation aus Methanol + Wasser (1 + 1 Vol.-Teil) in der Wärme bis etwa 45° das a-Aminoazoxybenzol (gelbbräunlich glänzende Blättchen, Schmp. 137°) zu gewinnen war: 2,8 g.

Dieses Trennungsverfahren mit Benzaldehyd und Anisaldehyd ist vielleicht noch verbesserungsfähig, indem man mit einer zur völligen Kondensation nicht ausreichenden Menge der Aldehyde arbeiten könnte. Auch die verschiedene Neigung zur Spaltung der isomeren Kondensprodukte durch Säure verschiedener Stärke ließe sich ausnutzen.

3. Beim 5stündigen Kochen der isomeren a- und b-Aminoazoxybenzole (je 0,5 g) mit je 70 ccm 20prozent. Salzsäure (spez. Gew. 1,1) unter Rückfluß wird das b-Amin völlig zerstört (Anilin, Aminoazobenzol, zumeist braune Harze u. a.), während das a-Amin fast unverändert bleibt und als Hydrochlorid in glänzend weißen Schüppchen beim Erkalten der salzsauren Lösung auskrystallisiert; nach Zerlegung mit Ammoniak und Umkrystallisieren aus $CH_3OH + H_2O$ erhalten 0,4 g a-Amin. In der salzsauren Mutterlauge ist etwas Anilin nachweisbar. Dieses Verhalten führt also auf kürzestem

Wege vom Gemisch (a + b) zu a unter Verlust von b. Das unterschiedliche Verhalten der beiden Isomeren gegen Salzsäure entspricht ihrem Verhalten bei einstündigem Erwärmen mit 85prozent. Schwefelsäure (je 0,2 g Amin + je 3 ccm H_2SO_4) im Dampfbad (Wallachsche Umlagerung). Das b-Amin wird fast völlig zerstört unter Bildung von schwarzen, größtenteils harzigen Zersetzungsprodukten neben Aminoazobenzol, Anilin u. a. Aus der Lösung des a-Amins in Schwefelsäure läßt sich nach Eingießen in Wasser, Aufnehmen der Fällung in verdünnter Natronlauge, Filtrieren, Wiederausfällen mit verdünnter Salzsäure, Filtrieren, Waschen, Umkrystallisieren aus Methanol, zuletzt aus heißem Wasser, das 4-Amino-4′-oxyazobenzol[1]) in kleinen Nädelchen, Schmp. 188°, herausarbeiten und durch Überführung in die Acetylverbindung[1]), Schmp. 204°, identifizieren.

Eigenschaften der beiden isomeren p-Aminoazoxybenzole

Beide, die a-Form und die b-Form sind in Methanol, Aceton, Weingeist, Benzol, Äther und Chloroform leicht löslich, hingegen in Petroläther und Ligroin schwerer löslich; nicht kr.fl.

a-Form: Orange bis hellbraunfarbige prismatische doppelbrechende Täfelchen oder Blättchen. Sie schmilzt zu einer rötlichen, klaren amorphen Schmelze bei 138°. Aus der erkalteten amorphen Schmelze erstarrt sie ohne wesentliche Unterkühlung kr.fest. Konz. H_2SO_4 gibt eine braune Lösung.

3,625, 5,035 mg Subst.: 8,95, 12,41 mg CO_2, 1,74, 2,31 mg H_2O. — 6,028, 3,307 mg Subst.: 1,095, 0,608 ccm N (23°, 720 mm).

$C_{12}H_{11}N_3O$	Ber. C 67,6	H 5,2	N 19,7
	Gef. „ 67,4, 67,2	„ 5,4, 5,1	„ 19,8, 20,1

b-Form: Hellgelbe nadelförmige doppelbrechende Krystalle. Die rötlichgelbe, klare amorphe Schmelze erstarrt beim Abkühlen sphärolithisch radial. Schmp. 136°. Konz. H_2SO_4 gibt eine braune, von a wenig verschiedene Lösung.

4,752 mg Subst.: 11,69 mg CO_2, 2,08 mg H_2O. — 5,596, 4,332 mg Subst.: 1,008, 0,776 ccm N (21°, 720 mm; 19°, 720 mm).

$C_{12}H_{11}N_3O$	Ber. C 67,6	H 5,2	N 19,7
	Gef. „ 67,1	„ 4,9	„ 19,8, 19,8

[1]) Beilstein 4. Aufl. Bd. XVI. 322.

Mischungen der beiden Isomeren geben nach Versuchen von Annelotte Frölich ein Minimum der Schmelzpunkte bei etwa 107—112°.

a in Proz.	b in Proz.	Schmp. in Grad
100	—	136 —138
86,3	13,7	126 —131,5
62,5	37,5	110 —123
43,2	56,8	109 —113,8
42,0	58,0	107 —112
29,0	71,0	112 —118,5
14,9	85,1	118,5—126
5,8	94,2	124 —129,5
—	100	129,5—131,5

Acetylverbindungen

a-Form: Das braune Amin wird in Essigsäureanhydrid in der Wärme gelöst. Beim Erkalten krystallisieren gelbe lange Nadeln aus; Schmp. 151°. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Methanol + Wasser (1 + 1) bleibt der Schmelzpunkt konstant bei 151° (nach Bigiavi 151°); nicht kr. fl.

b-Form: Das gelbe Amin wird gleichfalls in Essigsäureanhydrid unter gelindem Erwärmen gelöst. Beim Versetzen mit wenig Wasser fallen gelbe prismatische Krystalle aus. Schmp. 172°. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Methanol + Wasser (1 + 1) und aus Äthylalkohol bleibt der Schmelzpunkt konstant bei 172° (nach Bigiavi 172°). Der Schmelzpunkt der zu gleichen Teilen gemischten Acetylaminoazoxybenzole liegt bei etwa 143°; auch in Mischung nicht kr. fl.

$C_{14}H_{13}N_3O_2$ Ber. C 65,9 N 16,5
Gef. „ 65,8 „ 16,2

Kondensation der beiden isomeren p-Aminoazoxybenzole mit aromatischen Aldehyden

Bei den folgenden Versuchen sind stets molekulare Mengen Amin und Aldehyd mit einem geringen Überschuß von Aldehyd kondensiert worden.

a-Benzal-p-aminoazoxybenzol. Eine Lösung von 1 g a-p-Aminoazoxybenzol in 30 ccm absolutem Äthylalkohol

und eine Lösung von 0,5 g Benzaldehyd in 10 ccm absolutem Äthylalkohol wird eine Stunde auf dem Wasserbad unter Rückfluß erwärmt. Aus der hellbraunen klaren Lösung fallen beim Erkalten gelbe längliche Blättchen aus; abgenutscht und mit Methanol gewaschen; nach dem Trocknen im Vakuumexsiccator über Chlorcalcium beträgt die Ausbeute 0,5 g; Schmp. 103°; aus Äthylalkohol umkrystallisiert Schmp. 108°. Färbung mit konz. H_2SO_4: rot orange. Der Mischschmelzpunkt mit p-Aminoazoxybenzol (a-Form) liegt bei 93° unscharf.

0,1146 g Subst.: 0,3189 g CO_2, 0,0510 g H_2O. — 0,1114 g Subst.: 13,5 ccm N (22°, 759 mm).

$C_{19}H_{15}ON_3$	Ber. C 75,7	H 5,0	N 13,9
	Gef. „ 75,9	„ 5,0	„ 14,0

M.B. (Mikro-Beobachtung): Krystalline Trümmer von Blättchen; schmilzt beim Anheizen direkt amorph; beim Erkalten erstarrt die am. Schmelze nach einiger Unterkühlung kr.fest; nicht kr.fl.

b-Benzal-p-aminoazoxybenzol. Beim langsamen Erkalten der 3 Stunden erhitzten alkoholischen, schwachbraun gefärbten Reaktionsmischung fallen längliche gelbe Nadeln aus; abgenutscht und mit Methanol gewaschen. Nach dem Trocknen im Vakuumexsiccator Schmp. 134°; umkrystallisiert aus Äthylalkohol Schmp. 134° unverändert. Färbung mit konz. H_2SO_4: orange. Mischschmelzpunkt mit b-p-Aminoazoxybenzol etwa 113°. Der Mischschmelzpunkt der a- und b-Form liegt bei 109° unscharf.

0,1040 g Subst.: 0,2897 g CO_2, 0,0520 g H_2O. — 0,0991 g Subst.: 11,95 ccm N (19°, 747 mm).

$C_{19}H_{15}ON_3$	Ber. C 75,7	H 5,0	N 13,9
	Gef. „ 76,0	„ 5,6	„ 13,9

M.B.: Große prismatische Krystalle; schmilzt beim Anheizen amorph; erstarrt temperaturabwärts nach geringer Unterkühlung kr.fest u. II; nicht kr.fl.

a-Anisal-p-aminoazoxybenzol. Eine Lösung von 1,0 g a-p-Aminoazoxybenzol in 10 ccm Methanol, vermischt mit einer Lösung von 0,35 g Anisaldehyd in 1 ccm Methanol, wird 2 Stunden auf dem Wasserbad unter Rückfluß im Sieden erhalten. Aus der bräunlichen klaren Lösung scheiden sich beim Abkühlen auf Zimmertemperatur kurze gelbe Nadeln ab; umkrystallisiert aus Methanol + Wasser (1 + 1); Schmp. II 132° trübe, I 215° klar amorph. Färbung mit konz. H_2SO_4: orange.

0,1057 g Subst.: 0,2802 g CO_2, 0,0492 g H_2O. — 0,0937 g Subst.: 10,4 ccm N (21°, 742 mm).

$C_{20}H_{17}O_2N_3$	Ber.	C 72,5	H 5,1	N 12,7
	Gef.	„ 72,3	„ 5,2	„ 12,6

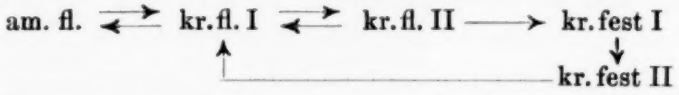
M.B.: Prismatisch taflige Krystalle; schmilzt beim Anwärmen kr.fl. in beweglichen Schlieren, dann amorph flüssig; abwärts kr.fl. in Schlieren (zweite kr.fl. Phase wird nicht sichtbar), dann kr.fest I ⟶ kr.fest II. Kr.fest I ist grießlig, kr.fest II taflig. Die kr.fl. Schmelze zeigt nur geringe, die amorphe Schmelze keine Unterkühlung.

b-Anisal-p-aminoazoxybenzol. Bei langsamem Abkühlen der Reaktionslösung (Darstellung wie bei a) erscheinen gelbe flockige Blättchen; umkrystallisiert aus Methanol + Aceton (1 + 1); Schmp. II 124° trübe, I 207° amorph. Färbung mit konz. H_2SO_4: orange.

0,1210 g Subst.: 0,3217 g CO_2, 0,0548 g H_2O. — 0,0999 g Subst.: 10,95 ccm N (19°, 748 mm).

$C_{20}H_{17}O_2N_3$	Ber.	C 72,5	H 5,1	N 12,7
	Gef.	„ 72,5	„ 5,1	„ 12,6

M.B.: Taflige Krystalle; schmilzt beim Anwärmen direkt kr.fl. I schlierig, dann amorph; temperaturabwärts erscheinen kr.fl. I (Schlieren) und kr.fl. II (Pocken); dann folgen kr.fest I und kr.fest II. Deutliche Unterkühlung von kr.fl. II. Amorphe Schmelze wird nicht unterkühlt, sondern gibt abwärts sofort kr.fl. I; kr.fl. II ist monotrop zu kr.fest.



a-Zimtal-p-aminoazoxybenzol. Beim Schütteln der Reaktionsmischung beginnt schon die Abscheidung des Kondensproduktes in hellgelben dünnen Nadeln bei Zimmertemperatur. Schmp. 126°; nach dem Umkrystallisieren aus Äthylalkohol Schmelzpunkt unverändert 126°.

0,1053 g Subst.: 0,2969 g CO_2, 0,0501 g H_2O. — 0,1101 g Subst.: 12,2 ccm N (17°, 746 mm).

$C_{21}H_{17}ON_3$	Ber.	C 77,1	H 5,2	N 12,9
	Gef.	„ 76,9	„ 5,3	„ 12,8

M.B.: Krystalline Bruchstücke; schmilzt beim Anheizen direkt amorph; temperaturabwärts kr.fl. schlierig, falls hinreichend unterkühlt; dann kr.fest. Schwach monotrop kr.fl.

b-Zimtal-p-aminoazoxybenzol. Abscheidung aus der Methanolmischung erfolgt bei Zimmertemperatur nur dürftig in langen gelben Nadeln, die oft sternförmige Anordnung haben. Deshalb wird das Reaktionsgemisch 1 Stunde auf

dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten hellgelbe abgeflachte Nadeln; Schmp. 135°. Mischschmelzpunkt mit p-Aminoazoxybenzol, b-Form etwa 115°. Mischschmelzpunkt der beiden Zimtalverbindungen a + b 110—115°; Färbung mit konz. H_2SO_4: orange:

0,1110 g Subst.: 0,3132 g CO_2, 0,0533 g H_2O. — 0,0982 g Subst.: 10,95 ccm N (19°, 747 mm).

$C_{21}H_{17}ON_3$	Ber. C 77,1	H 5,2	N 12,9
	Gef. „ 77,0	„ 5,4	„ 12,8

M.B.: Große taflige Krystalle; schmilzt beim Erhitzen direkt amorph; wird von hier aus abwärts nach geringer Unterkühlung kr.fl. schlierig. Kurz darauf kr.fest. Die Bildung der monotr. kr.fl. Phase ist hier weniger von der Unterkühlung der am. Schmelze abhängig, als bei der isomeren a-Verbindung.

Bei den beiden Benzalverbindungen a und b, der Anisalverbindung a und der Zimtalverbindung a erfolgte nach wiederholtem Umkrystallisieren aus siedendem Methanol eine Spaltung der Kondensprodukte in freies Amin und Aldehyd. Der Mischschmelzpunkt der gefundenen Produkte mit dem entsprechenden freien Amin wurde dann nicht erniedrigt. Um die Spaltung zu verhindern, haben wir die aus der Reaktionsmischung auskrystallisierten Produkte entweder nur gründlich ausgewaschen oder aus warmem Alkohol unter Vermeidung längeren Kochens der Lösungen umkrystallisiert.

a-p-Phenylbenzal-p-aminoazoxybenzol. Die hellgelbe Reaktionsmischung in Methanol wird $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbad unter Rückfluß erhitzt. Nach kurzer Zeit krystallisieren rötlich gelbe Schüppchen aus. Nach dem Erkalten, Absaugen und mehrmaligem Waschen mit Methanol wird das Kondensprodukt aus Pyridin + Wasser (5 + 1) umkrystallisiert; hellgelbe glänzende Schüppchen; Schmp. II 174° trübe, I 275° amorph klar, rötlich. Bei langsamem Erhitzen verdunkelt sich die kr.fl. Schmelze allmählich bei 269° und beginnt bei 270° sich zu zersetzen. Färbung mit konz. H_2SO_4: orange.

0,1118 g Subst.: 0,3244 g CO_2, 0,0501 g H_2O. — 0,1110 g Subst.: 10,7 ccm N (17°, 744 mm).

$C_{25}H_{19}ON_3$	Ber. C 79,6	H 5,0	N 11,1
	Gef. „ 79,1	„ 5,0	„ 11,2

M.B.: Konglomerate kleiner Täfelchen; schmilzt kr.fl. in Schlieren, dann amorph; großes Existenzgebiet der kr.fl. Phase. Temperaturabwärts erfolgt innerhalb der beweglichen kr. Flüssigkeit ein plötzliches Zucken

ohne ersichtliche Änderung der Struktur. Weiter abwärts erstarrt die kr. Flüssigkeit kr.fest, strahlig ohne jegliche Unterkühlung. Die Erscheinung des Zuckens ist unabhängig von der Größe der Tropfen und erscheint nur abwärts, niemals aufwärts; sie könnte auf der monotropen Bildung einer zweiten beweglichen kr.fl. Phase beruhen. Das Präparat macht einen einheitlichen Eindruck. Die Existenz einer zweiten kr.festen Phase ist möglich, da die kr.feste, strahlige Masse sich vor dem kr.fl. Aufschmelzen unter völliger Verdunklung ändert.

b-p-Phenylbenzal-p-aminoazoxybenzol. Darstellung und Reinigung wie bei a; glänzende blättrige Kryställchen; sintert bei 179°, läuft zusammen trübe bei 187° (Schmp. II) und schmilzt amorph bei 272° (Schmp. I) unter Zersetzung.

0,1087 g Subst.: 0,3176 g CO_2, 0,0477 g H_2O. — 0,1068 g Subst.: 10,3 ccm N (21°, 759 mm).

$C_{25}H_{19}ON_3$	Ber. C 79,6	H 5,0	N 11,1
	Gef. „ 79,7	„ 4,9	„ 11,2

M.B.: Konglomerate tafliger Bruchstücke; schmilzt beim Anheizen kr.fl. II in Pocken, dann kr.fl. I in Schlieren; von hier aus abwärts folgen Pocken und kr.fest. Sehr deutlich 2 mal en. kr.fl. Nur 1 mal kr.fest. Kr.fl. II erscheint auch einachsig aufgerichtet und ist zähflüssig. Nach wiederholtem Schmelzen bis zur amorphen Flüssigkeit und nachfolgendem Erkalten wird auch kr.fl. I (dünnflüssig) einachsig. Die am. Schmelze wird bei langsamem Erhitzen zersetzt.

a-Terephthal-bis-p-aminoazoxybenzol. Die Reaktionsmischung in Methanol wird 1 Stunde auf dem Wasserbad unter Rückfluß erhitzt, wobei ein rein gelber Niederschlag auskrystallisiert, der sich aus Pyridin umkrystallisieren läßt; gelbe einheitliche Nadeln; schmilzt trübe bei 226° und bei 243°; zersetzt sich lebhaft unter Dunkelfärbung bei etwa 293° ohne ersichtliche Klärung der Schmelze. Färbung mit konz. H_2SO_4: rot orange.

0,1076 g Subst.: 0,2897 g CO_2, 0,0456 g H_2O. — 0,1141 g Subst.: 16,15 ccm N (21°, 758 mm).

$C_{32}H_{24}O_2N_6$	Ber. C 73,3	H 4,6	N 16,0
	Gef. „ 73,4	„ 4,7	„ 16,4

M.B.: Prismatische Kryställchen; schmilzt beim Anheizen kr.fl. zähe; von hier aus abwärts entstehen zwei kr.feste Phasen I und II, von denen die hellere I beim Anwärmen in II übergeht. Von kr.fest II temperaturaufwärts entsteht kr.fl. II, dann kr.fl. I, indem die zähen Tropfen auseinanderlaufen (Achsenkreuz). Von hier aus abwärts sieht man mehrfache Änderungen, wahrscheinlich kr.fl. II, aus kr.fl. I entstehend, dann zweimal kr.fest. Bei stärkerem Erhitzen zersetzt sich kr.fl. I und hinterläßt unter Gasentwicklung einen dunkelbraunen glän-

zenden Lack. Ein frisches Präparat zeigt deutlich enantiotrop kr.fl. II in Pocken und kr.fl. I in Schlieren (die temperaturabwärts wieder die Pocken geben). Die amorphe Schmelze ist nicht zu erreichen.

b-Terephthal-bis-p-aminoazoxybenzol. Aus der Reaktionsmischung in kochendem Methanol fällt während 1 bis 2 stündigem Erhitzen das Kondensprodukt als gelber flockiger Niederschlag aus. Nach dem Umkrystallisieren aus Pyridin Schmelzpunkt bei 200° trübe, bei 282° beginnende Zersetzung. Färbung mit konz. H_2SO_4: rot orange.

0,1046 g Subst.: 14,45 ccm N (22°, 760 mm).

$C_{32}H_{24}O_2N_6$ Ber. N 16,0 Gef. N 16,0

M.B.: Bruchstücke von Täfelchen, die beim Anheizen kr.fl. in Stäbchen aufschmelzen. Von hier aus abwärts folgen wie bei dem Isomeren a zwei kr.feste Phasen. Dann erscheint aufwärts wieder kr.fl. in Stäbchen. Bei stärkerer Erhitzung sieht man eine Verwandlung, indem die Tropfen auseinander laufen, möglicherweise unter Bildung von kr.fl. I, doch tritt zugleich eine starke Zersetzung ein. Die amorphe Schmelze ist nicht zu erreichen.

Kondensation von p-Aminoazobenzol mit Aldehyden

Benzal-p-Aminoazobenzol. Die Lösung von 3 g p-Aminoazobenzol und 2 g Benzaldehyd in 50 ccm Methanol 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach kurzer Zeit fällt aus der gelben Reaktionslösung das Kondensprodukt in großen braunen Blättchen aus. Nach dem Absaugen, Waschen und Trocknen im Vakuumexsiccator erhalten 3,7 g. Nach dem Umkrystallisieren aus 250 ccm Methanol liegt der Schmelzpunkt bei 131°. Färbung mit konz. H_2SO_4: tief braunrot.

M.B.: Taflige Krystallbruchstücke, die amorph flüssig schmelzen und ohne wesentliche Unterkühlung wieder kr.fest erstarren.

Anisal-p-aminoazobenzol. Aus 3 g p-Aminoazobenzol und 3 g Anisaldehyd in 50 ccm Methanol entstehen während 2 stündigem Erhitzen 4,2 g Kondensprodukt in gelben prismatischen Nadeln. Nach dem Umkrystallisieren aus 250 ccm Methanol Schmelzpunkt II 151° trübe gelb, I 185° amorph klar rot. Färbung mit konz. H_2SO_4: blutrot.

M.B.: Taflige prismatische Krystalle; schmilzt kr.fl. in Schlieren; abwärts entsteht kr.fest I; beim Anwärmen der letzteren kr.fest II, dann wieder kr.fl. und am. fl. En.kr.fl. monomorph im Gegensatz zum Anisalaminoazoxybenzol b, doch übereinstimmend mit a.

Zimtal-p-aminoazobenzol. Das Kondensprodukt fällt aus der siedenden Reaktionsmischung in Methanol alsbald in

glänzenden braunroten Schüppchen aus; umkrystallisiert aus Pyridin + Wasser; Schmp. 143°.

M.B.: Große taflige Krystalle; schmilzt beim Anheizen direkt amorph flüssig, erstarrt abwärts ohne wesentliche Unterkühlung zu kr.fest I, das beim Anwärmen in kr.fest II übergeht; nicht kr.fl.

Phenylbenzal-p-aminoazobenzol. Das Methanol-Reaktionsgemisch ergibt während 2stündigen Erhitzens rotbraune glänzende, in Methanol sehr schwer lösliche Blättchen; umkrystallisiert aus Pyridin; schmilzt trübe kr.fl. bei 208° und klar rot amorph bei 250°. Färbung mit konz. H_2SO_4: blutrot.

0,1085 g Subst.: 0,3309 g CO_2, 0,0520 g H_2O. — 0,1308 g Subst.: 13,5 ccm N (22°, 744 mm).

$C_{25}H_{19}N_3$	Ber.	C 83,1	H 5,3	N 11,6
	Gef.	„ 83,2	„ 5,4	„ 11,7

M.B.: Große taflige Krystalle: schmilzt kr.fl. I in Schlieren; erstarrt abwärts kr.fest. Wieder aufwärts erscheint eine zweite kr.feste Phase, dann die bewegliche kr.Flüssigkeit I und die amorphe Schmelze. Von hier aus abwärts folgt auf kr.fl. I das zähflüssige kr.fl. II (ruckartig) und kr.fest. Nochmals aufwärts Übergang direkt von kr.fest zu kr.fl. I. Letzteres ist also enantiotrop und kr.fl. II monotrop.

Terephthal-bis-p-aminoazobenzol. Während des Erhitzens der Reaktionsmischung in Methanol krystallisieren glänzende, rotbraune Blättchen aus; in Methanol, Benzol und Pyridin schwer löslich; umkrystallisiert aus Chlorbenzol; Schmelzpunkt bei 251° zähe kr.fl. II, 285° dunkelrot beweglich kr.fl. I (bei 273° fragliche Änderung). Färbung mit konz. H_2SO_4: blutrot.

0,1055 g Subst.: 0,3030 g CO_2, 0,0473 g H_2O. — 0,1012 g Subst.: 15,3 ccm N (22°, 742 mm).

$C_{32}H_{24}N_6$	Ber.	C 78,0	H 4,9	N 17,1
	Gef.	„ 78,3	„ 5,0	„ 17,1

M.B.: Trümmer von Blättchen; schmilzt beim Anwärmen zu einem kr.zähflüssigem Gerinnsel; von hier aus abwärts erscheint kr.fest; wieder aufwärts kr.fl. II in Pocken; dann kr.fl. I in beweglichen Schlieren; von hier abwärts kommt kr.fl. II in Pocken, dann kr.fest. Stärker erhitzt kriecht die kr.Flüssigkeit I nach den kälteren Stellen hin, verdampft unter Zersetzung und Hinterlassung von braunem nicht doppelbrechendem Lack. Die amorphe Schmelze ist nicht zu erreichen. Beide kr.Flüssigkeiten sind enantiotrop kr.fl.

Das p-Aminoazobenzol ist gelegentlich als Reagens auf aromatische Aldehyde empfohlen worden, und sicherlich zuweilen brauchbar, doch kann man dabei die kr.fl. Eigenschaften der Kondensprodukte nicht unbeachtet lassen.